

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-064003

(43)Date of publication of application : 05.03.2003

(51)Int.Cl.

C07C 13/547
C07C 22/04
C07C 25/22
C07C 33/36
C07C 39/17
C07C 43/21
C07C 47/546
C07C 47/575
C07C 49/784
C07C 53/44
C07C 63/49
C07C 69/76
C07C205/06
C07C205/35
C07C205/38
C07C211/50
C07C217/80
C07C217/90
C07C243/38
C07C255/33
C07C255/54
C07C261/02
C07D307/89
C07F 5/02
C08G 65/34
C08G 73/00
C08G 73/06
C08G 73/10
C08G 73/22
C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 2002-148236

(71)Applicant : KOREA INST OF SCIENCE &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 22.05.2002

(72)Inventor : CHO HYUN NAM
TEI SEIKEN
SON SHOGEN

(30)Priority

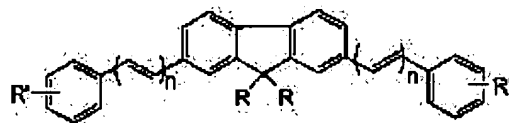
Priority number : 2001 200128020 Priority date : 22.05.2001 Priority country : KR

(54) FLUORENE-BASED COMPOUND CONTAINING FUNCTIONAL GROUP, POLYMER THEREOF AND EL ELEMENT UTILIZING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic polymer semiconductor and a photoelectronic material, particularly a compound usable as an electroluminescent material.

SOLUTION: A fluorene-based compound represented by formula (1) (wherein R is hydrogen, a 1-22C aliphatic or alicyclic alkyl group or the like; R' is a functional group which exists at meta or para position of phenyl group; n is 0 or 1), a polymer thereof and an EL element utilizing these materials are provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開

特開2003-6

(P2003-64)

(43) 公開日 平成15年3月5

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ
C 0 7 C 13/547		C 0 7 C 13/547	3
22/04		22/04	4
25/22		25/22	4
33/36		33/36	4
39/17		39/17	4

審査請求 有 請求項の数11 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2002-143236(P2002-143236)	(71) 出願人	399101854 コリア インスティテュート エンス アンド テクノロジ 大韓民国、ソウル 136-130、 ク、ハウオルゴックードン
(22) 出願日	平成14年5月22日(2002.5.22)	(72) 発明者	趙 顕南 大韓民国ソウル特別市永登浦1 38
(31) 優先権主張番号	2 0 0 1 - 0 2 8 0 2 0	(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇 (外2名)
(32) 優先日	平成13年5月22日(2001.5.22)		
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)		

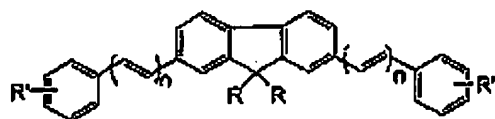
(54) 【発明の名称】 官能基を含有したフルオレン系化合物及びその重合体並びにそれらを利用したE L素

(57) 【要約】

【課題】 有機高分子半導体及び光電子材料、特に、電
気発光材料として使用し得る化合物を提供する。

【解決手段】 下記の式(1)：

【化25】



(式中、Rは、水素、炭素数1～22個の脂肪族又は脂

(2)

特開2003-64003

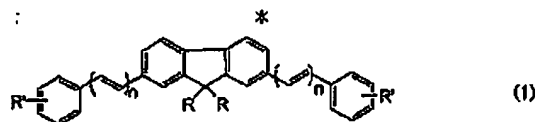
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式(1)：

*【化1】



(式中、

Rは、水素、炭素数1～22個の脂肪族又は脂環族のアルキル基若しくはアルコキシ基、炭素数6～18個のアリール又はアリールオキシ基、或いはケイ素、スズ及びゲルマニウムの1種以上で置換されたアルキル又はアリール誘導体であり、

R'は、フェニル基のメタ又はパラ位置に存在する官能基を示し、例えば、エーテル、エステル、アミノ、アミド、イミド、ホルミル、ケトン、スルホン、スルフィド、ニトロ、シアノ、エチニル、ハロゲン、カルボキシル、ホウ酸、ビニル、ヒドラジド、イソシアネート、カルバモイル、炭酸塩、クロロメチル、ヒドロキシル、無水※

※物、シアナト、アゾメチン、キノリン、オキサジアゾール及びアゾ基からなる群から選択される基であり、

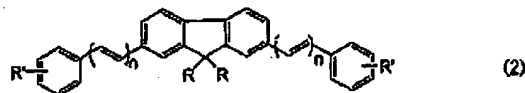
nは、0又は1である)で示されるフルオレン系化合物。

【請求項2】 ホトルミネセンスの最大波長が300～600nmである、請求項1記載の官能基を含有したフルオレン系化合物。

【請求項3】 EL素子の発光層のための発光材料として使用する、請求項1又は2記載の官能基を含有したフルオレン系化合物。

【請求項4】 下記の式(2)：

【化2】



(式中、

Rは、水素、炭素数1～22個の脂肪族又は脂環族のアルキル基若しくはアルコキシ基、炭素数6～18個のアリール又はアリールオキシ基、或いはケイ素、スズ及びゲルマニウムの1種以上で置換されたアルキル又はアリール誘導体であり、

R'は、フェニル基のメタ又はパラ位置に存在する官能基を示したもので、例えば、エーテル、エステル、アミド、イミド、ケトン、スルホン、スルフィド、エチニル、ジエチニル、ビニル、ヒドラジド、ウレア、カルバモイル、炭酸塩、アゾメチン、キノリン、オキサジアゾール及びアゾ基からなる群から選択される基であり、

nは、0又は1である)で示される同一又は互いに異なるフルオレン系化合物の重合による生成物、及び/又は上記の式(2)で示されるフルオレン系化合物と他の化合物との重合による生成物、を包含するフルオレン系重合体。

【請求項5】 請求項4記載のフルオレン系重合体に酸を添加したときに生成される酸付加塩。

【請求項6】 請求項4記載のフルオレン系重合体が、アゾメチン、キノリン又はイミド骨格を有する、請求項5記載の酸付加塩。

【請求項7】 前記酸が、無機酸又は有機酸である、請求項5記載の酸付加塩。

【請求項8】 前記無機酸又は有機酸が、塩酸又はp-トルエンスルフィドである、請求項7記載の酸付加塩。

【請求項9】 EL素子の発光層のための発光材料として使用される、請求項4～8のいずれか1項に記載のフ

ルオレン系重合体又は酸付加塩。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項に記載のフルオレン系化合物、重合体及び酸付加塩の1種以上を、陽極/発光層/陰極又は陽極/正孔伝達層/発光層/陰極により構成されたEL素子の発光層のための発光材料として使用することを特徴とするEL素子。

【請求項11】 前記発光層の発光材料に、ポリビニルカルバゾール、ポリ(1,4-ヘキシルオキシ-2,5-フェニレンビニレン)、又はポリ(3-ヘキシルチオフェン)を包含する高分子と、フルオレン系重合体とが、ブレンドされている、請求項10記載のEL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機高分子半導体及び光電子材料、特に、エレクトロミネセンス(以下、ELと略す)材料として使用し得る、多様な官能基を有する新しいフルオレン系化合物、フルオレン系重合体、フルオレン系重合体の酸付加塩及びそれらを使用したEL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機高分子半導体及び光電子材料(G.Hadzioannou及びP.F.van Hutten編著 Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering, WILEY-VCH, 2000参照)及び高分子EL材料(Angev. Chem. Int. Ed., 37, p402(1998), Prog. Polym. Sci., 25, p1089(2000)及びAdv. Mater., 12, p1737(2000)参照)として公知の代表的なものは、ポリフェニレンビニレン(以下、PPVと略す)、ポリチオフェン(以下、PThと

(3)

特開2003

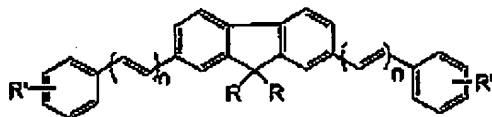
3

略す)及びポリフェニレン系高分子(Synth. Met., 50 1(1-3), p491 (1992)及び Adv. Mater., 4, p36(1992) 参照)である。これまで、これら高分子材料に対する研究を主体として行ってきた。しかし、これらには、最終物質が有機溶媒に溶解されないという短所があった。

【0003】また、前記各高分子EL材料に適当な置換基を導入することで加工性を向上させた、青色、緑色及び赤色の多様な光を発光するPPV又はPTH誘導体(Synth. Met., 62, p35 (1994), Adv. Mater., 4, p36 (1992)、及びMacromolecules, 28, p7525 (1995)参照)も知られているが、これらは、製造工程が複雑であり、安定性にも問題があった。

【0004】また、アセチレン基を含有する高分子も発表されているが(Makromol. Chem., 191, p857 (1990), Macromolecules, 27, p562 (1994), J. Chem. Soc., Chem. Commun., p1433 (1995)及びMacromolecules, 29, p5157 (1996)参照)、これらは主に非線形光学材料、光伝導性及びホトルミネセンス(以下、PLと略す)への応用研究が報告されている(Science, 279, p835 (1998)参照)。

【0005】加えて、シアセチレン基を有する重合体も発表されているが(Prog. Polym. Sci., 20, p943 (1995), CHEMTECH, October, p32 (1993)及びMacromolecules, 29, p2885 (1996)参照)、これらは上述したアセチレン系高分子よりも熱や光に敏感であるので架橋反応が起こりやすいため、主に非線形光学材料、耐熱性高分子、偏光PL高分子、電気及び光学活性高分子としての*



(I)

【0010】(式中、Rは、水素、炭素数1~22個の脂肪族又は脂環族のアルキル基若しくはアルコキシ基、炭素数6~18個のアリール又はアリールオキシ基、或いはケイ素、スズ及びゲルマニウムの1種以上で置換されたアルキル又はアリール誘導体であり、R'は、フェニル基のメタ又はパラ位置に存在する官能基を示し、例えば、エーテル、エステル、アミノ、アミド、イミド、ホルミル、ケトン、スルホン、スルフィド、ニトロ、シアノ、エチニル、ハロゲン、カルボキシル、ホウ酸、ヒ※40

4

*応用が可能である。新規なアセチレン基、シアセチレン基を含有する高分子をEL材料として、について、本発明者らは特許(米国特許第64号明細書及び日本特許第3,046, 受けている。

【0006】また、青色光を発光する分子及びその製造方法も報告されているが(J. Phys., 30, pL1941 (1991))、これら重合結合を有する高分子の製造には適用し得る。また、本発明者らは、このようにして、共役二重結合を有するEL素子用、交代共重合体を既に開示している(米国特許第7,974号明細書)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、材料として、多様な官能基を有するフルオレン系重合体製造されておらず、また応用されてもいない。目的は、構造確認が可能であり、有機溶媒に溶解し、EL材料及びその他の光電子材料として、多様な官能基を有する新規なフルオレン系重合体の酸付加塩、及びそれらを用いたEL素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決する手段】本発明は、下記

【0009】

【化3】

※ニル、ヒドラジド、イソシアナト、カルボキシル、クロロメチル、ヒドロキシル、無水アゾメチン、キノリン、オキサジアゾール、ならざる群から選択される基であり、nは、(n)で示されるフルオレン系化合物に関する

【0011】加えて、本発明は、下記の

【0012】

【化4】

(4)

特開2003

5

6

化合物の重合による生成物、又は上記の式(2)で示されるフルオレン系化合物と他の化合物との重合による生成物、を包含するフルオレン系重合体に関する。

【0014】加えて、本発明のフルオレン系化合物、フルオレン系重合体及び重合体の酸付加塩からなる群より選ばれる1種以上を、陽極/発光層/陰極又は陽極/正孔伝達層/発光層/陰極により構成されたEL素子の発*

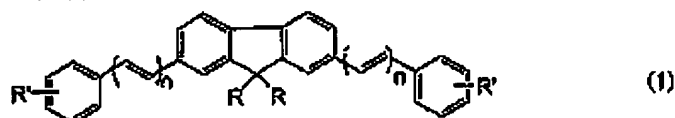
*光層のための発光材料として使用する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に係るフルオレン系化合物は、下記の式(1)で示すことができる。

【0016】

【化5】



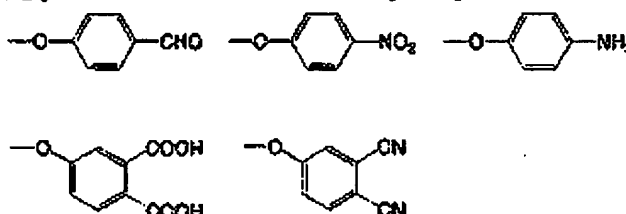
【0017】上記の式(1)において、Rは、炭素数1~22個の脂肪族又は脂環族のアルキル基若しくはアルコキシ基、炭素数6~18個のアリール又はアリールオキシ基、或いはケイ素、スズ及びゲルマニウム等のアルキル及びアリール誘導体を示すものである。R'は、フェニル基に対してメタ又はパラ位置に存在する官能基を示すものである。なお、上記の式(1)において、nは0又は1である。

【0018】上記式(1)のRの例として、具体的には、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、フェニル、フェノキシ、トリル、ペンシル、ナフチル、又はアントリル基などが挙げられる。ケイ素、スズ及びゲルマニウム等で置換されたアルキル及びアリール誘導体であるRの例としては、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリル、トリブチルスズ及びトリエチルゲルマニウム等が挙げられる。

※【0019】また、上記の式(1)におけるフェニル基のメタ又はパラ位置に存在するものであり、製造が容易で特性に優れるものに制限されない。官能基を形成するものとして、エーテル、エステル、アミノ、アミド、イミド、ケトン、スルホン、スルフィド、ニトロ、ニル、ハロゲン、カルボキシル、ホウ酸、ラジド、イソシアネート、カルバモイル、メチル、ヒドロキシル、無水物、シアナート、キノリン、オキサジアゾール及びアゾなどが包含されるが、これに限定されない。またR'の好ましい官能基の例としては、-Br、-Fのようなハロゲン；CH₃、OH、-CH₂Clのようなハロアルキル；-CH₂OHのようなヒドロキシルアルキル；-CH₂COOHのようなカルボキシルアルキル；メトキシのようなアルコキシ；エチニルのようなアルケニル；エチニルのようなアルキニル；エトキシカルボニルのようなアセチル；アセチルのようなアルキルカルボニル；

【0020】

【化6】



で示されるようなエーテルから誘導される基；下記の

シアン、-COC1、-CONH

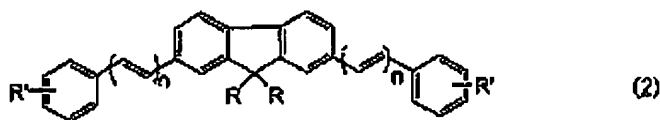
(5)

特開2003

7

8

本発明に係るフルオレン系化合物と他の有機化合物との
重合による生成物を包含する。 * 【0025】
* 【化8】

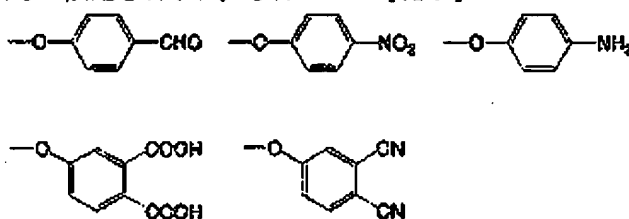


【0026】式(2)において、nは0又は1である。
また、R及びR'で示される官能基としては、製造が容易でEL特性に優れるものであれば特に限定されるものではない。例えば、Rとしては、上記の式(1)について例示したものが適用される。例えば、R'は、フェニル基に対してメタ又はパラ位置に存在する官能基であり、例としては、エーテル、エステル、アミド、イミド、ケトン、スルホン、スルフィド、エチニル、ジエチニル、ビニル、ヒドラジド、ウレア、カルバモイル、炭酸塩、アゾメチン、キノリン、オキサジアゾール及びアゾ基などが包含されるが、これらに限定されない。これ※

※らを含めたR'の好ましい例としては、
Br、-Fのようなハロゲン；CH₃のようなアルキル；-CH₂CH₃のようなハロアルキル；
10 ようなヒドロキシアルキル；-CH₂CH₂OHのようなアルケニル；エチニル、ジエチニル；
カルボキシル；エトキシカルボニル；アセチルのようなアル；下記の基；

【0027】

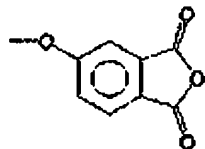
【化9】



【0028】で示されるようなエーテル基から誘導される；下記の基；

【0029】

【化10】



【0030】で示されるような無水物から誘導される基；-B(OH)₂、シアノ、アミノ、ニトロ、ホルミル、シアナト、-COC(=O)-、-CONHNH₂が挙げられる。

【0031】前記官能基が窒素のような原子を含むフルオレン重合体の場合（アゾメチン、キノリン骨格などを含む場合）に無機酸又は有機酸を添加すると、例えば【P-1-1】又は【P-1-2】のような塩が生成さ

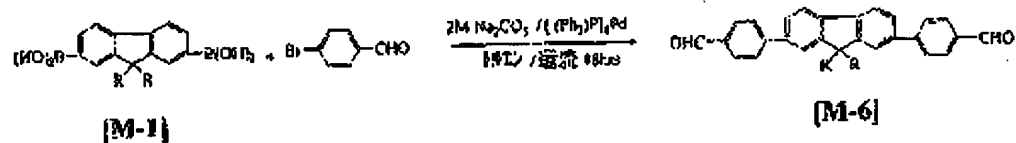
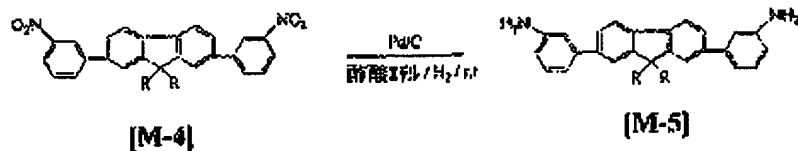
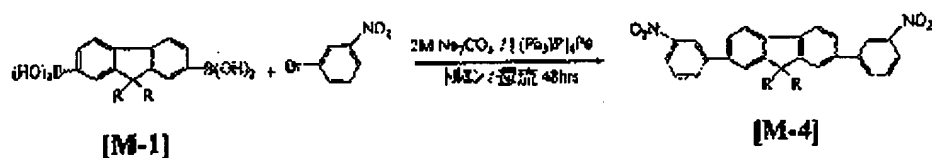
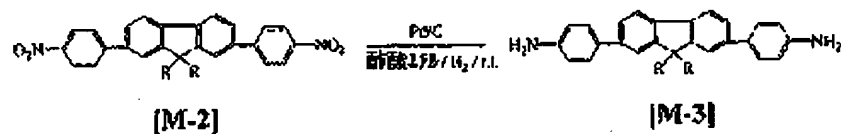
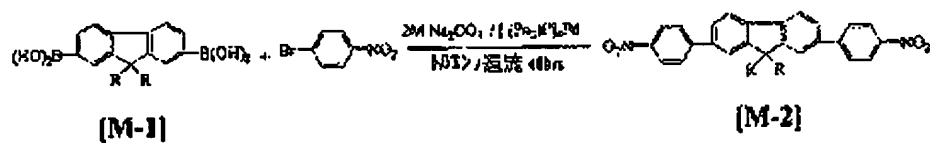
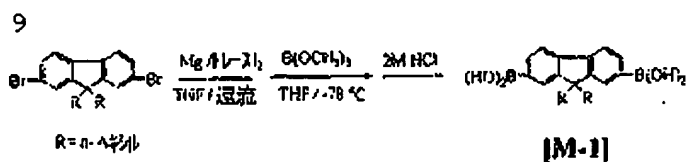
が好ましい。無機酸又は有機酸は、塩酸、
30 ンスルフィドであることが好ましい。また、
ンスルホン酸も好ましい。アゾメチン、
ミド骨格を有するフルオレン系重合体の
ことが好ましく、これらの骨格を有する
重合体としては、例えば、(P-1)のよ
チン、(P-18)のようなポリキノリ
-19)又は(P-30)のようなポリ
れる。

【0033】本発明のフルオレン系化合物
系重合体及び重合体の酸付加塩は、EL
ための発光材料として使用することがで
光層の発光材料には、ポリビニルカルバ
(1,4-ヘキシルオキシ-2,5-フ
ン)、又はポリ(3-ヘキシルチオフェ
高分子と、フルオレン系化合物、フルオ
び重合体の酸付加塩の1種以上とが、ブ

(5)

特開2003

19

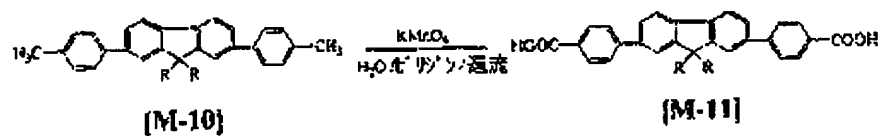
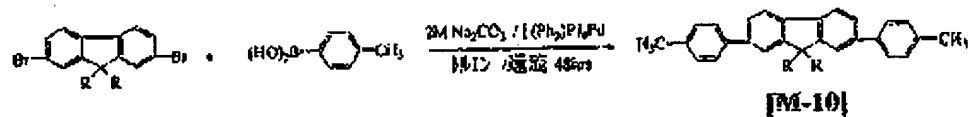
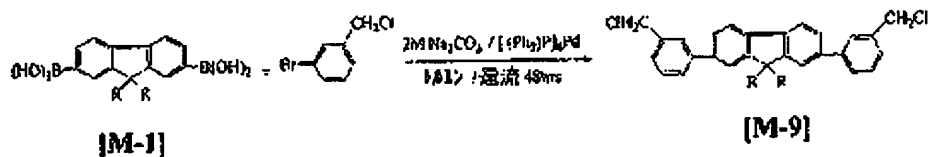
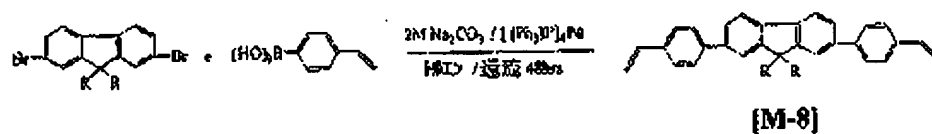
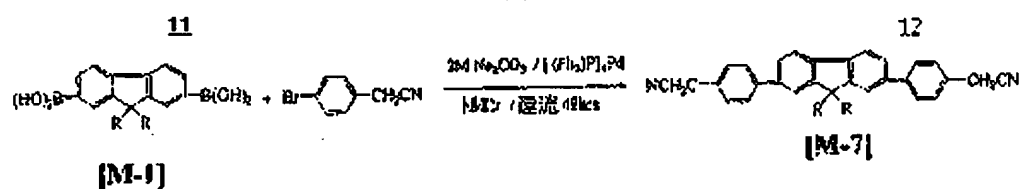


[0036]

[化12]

(7)

特開2003

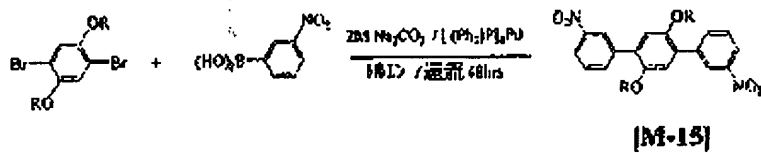
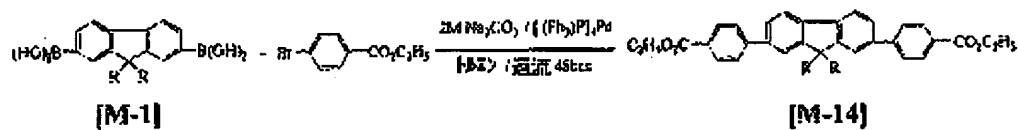
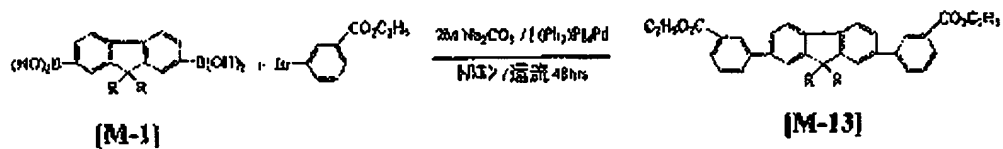


[0037]

[化13]

(8)

特開2003



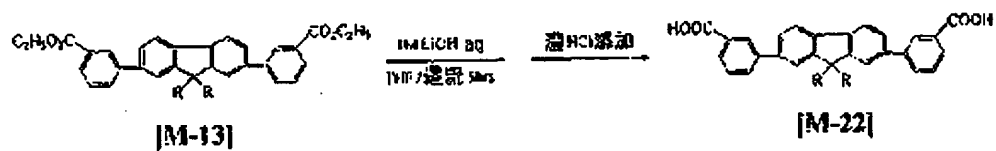
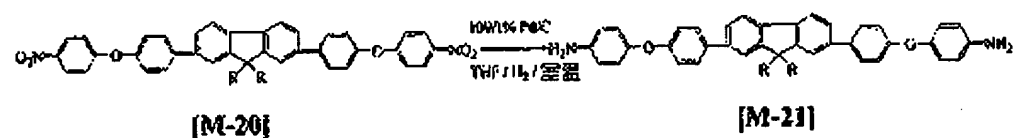
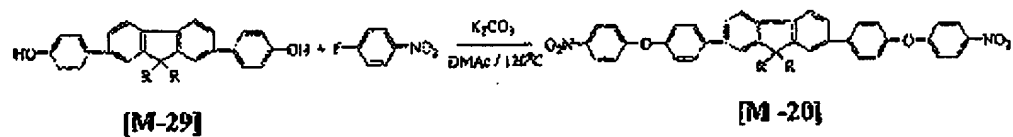
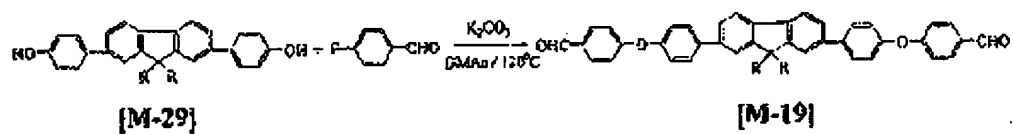
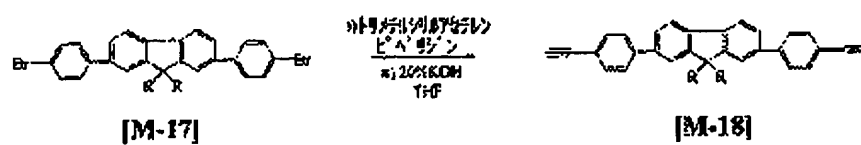
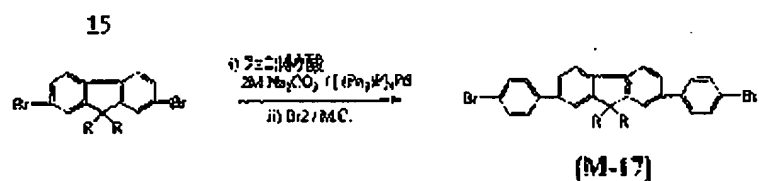
【0038】

【化14】

(9)

特開2003

16

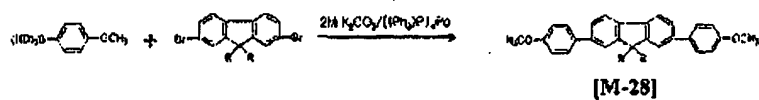
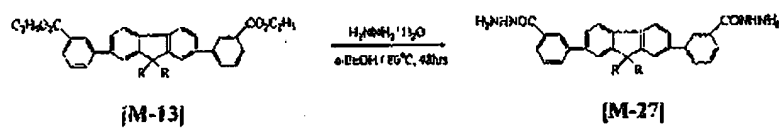
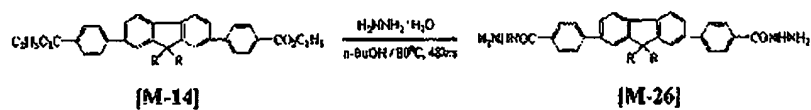
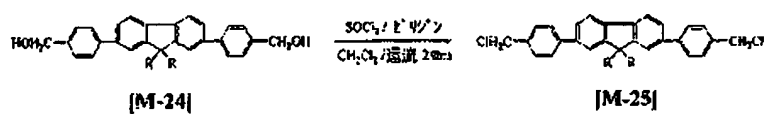
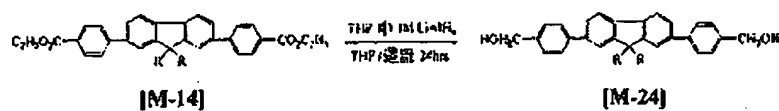
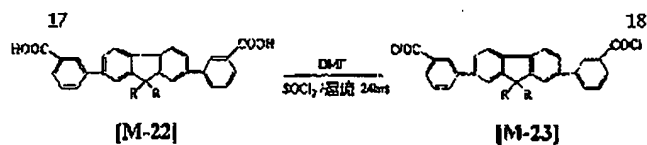


【0039】

【化15】

(10)

特開2003-64003

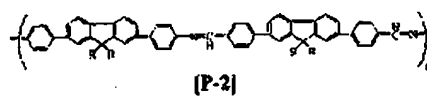
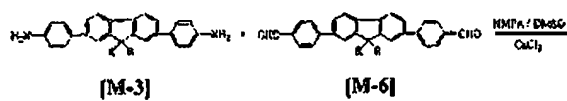
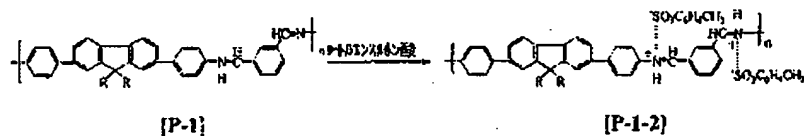
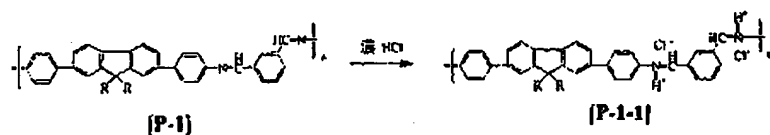
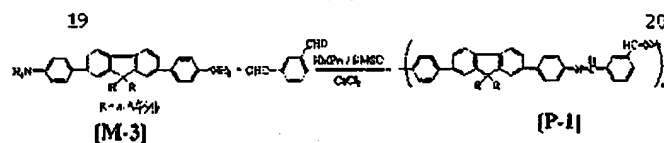


[0040]

[化16]

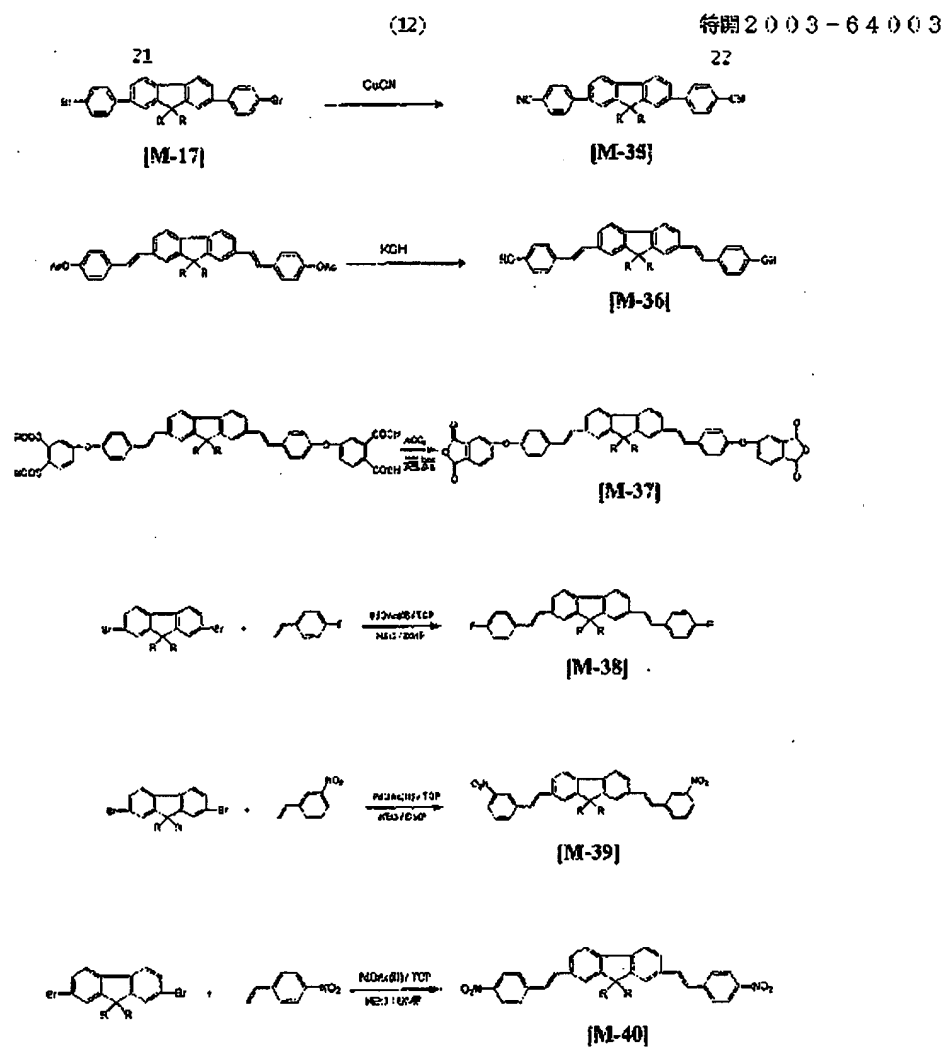
(11)

特開2003-64003



【0041】

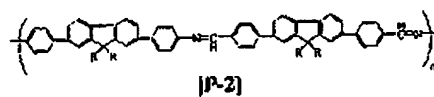
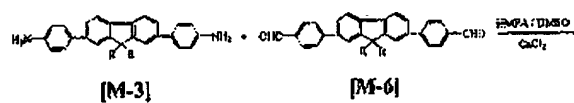
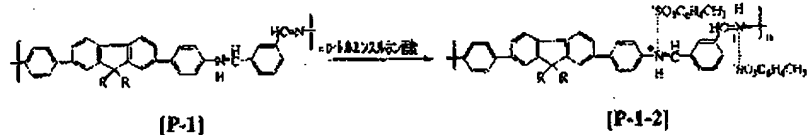
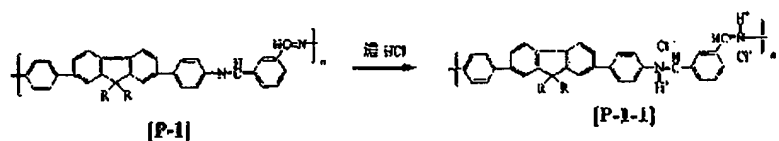
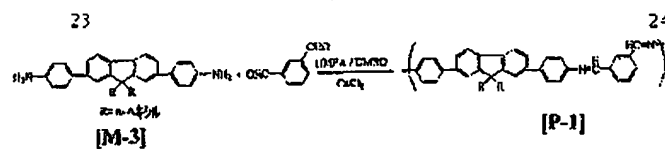
【化17】



[0042]

[化18]

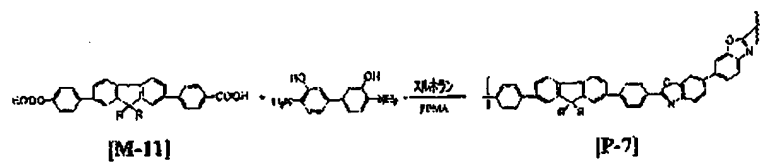
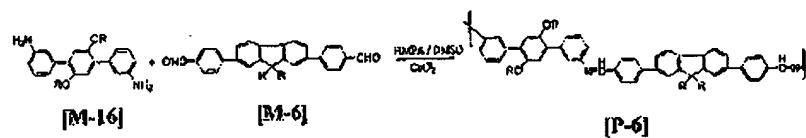
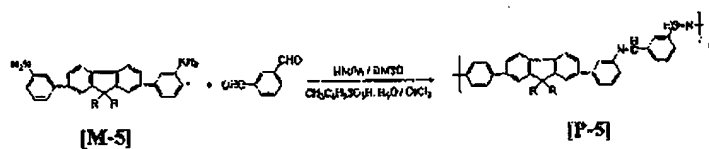
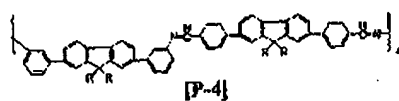
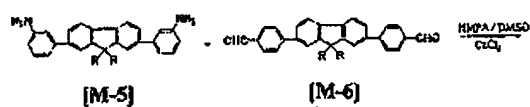
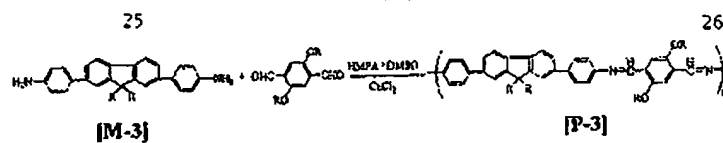
特開2003-64003



【化19】

(14)

特開2003-64003

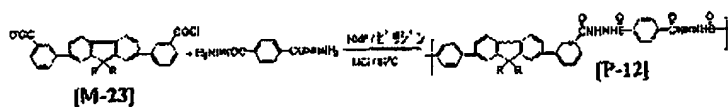
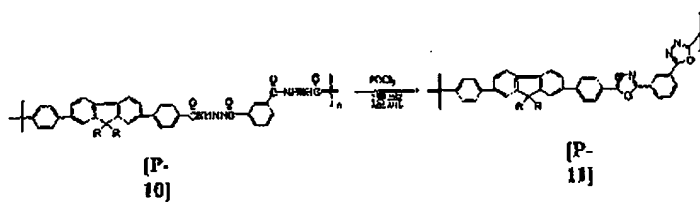
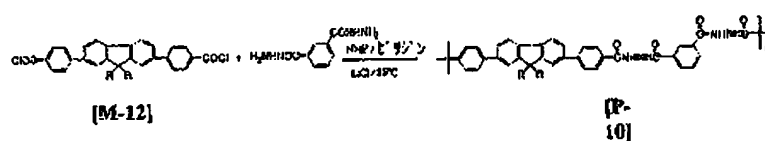
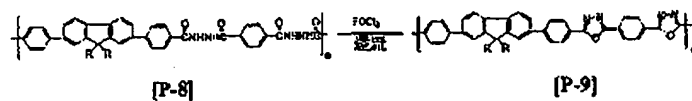
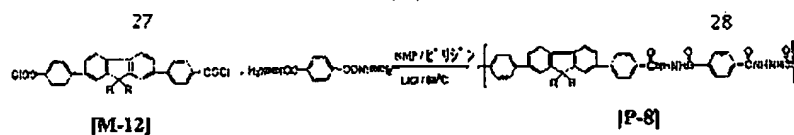


[0044]

[化20]

(15)

特開2003-64003



[0045]

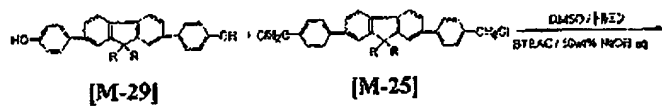
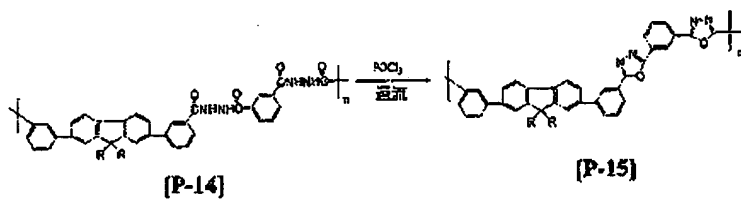
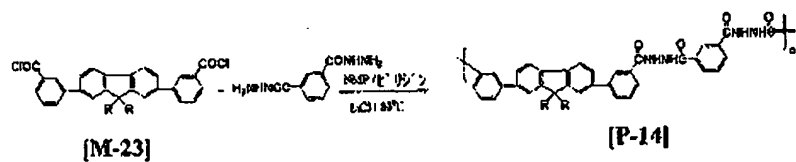
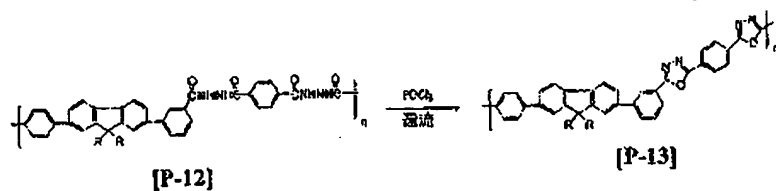
[化21]

(16)

特開2003-64003

29

30



[0046]

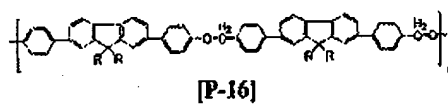
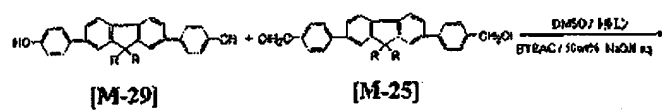
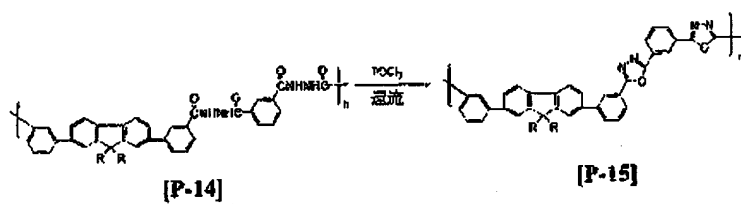
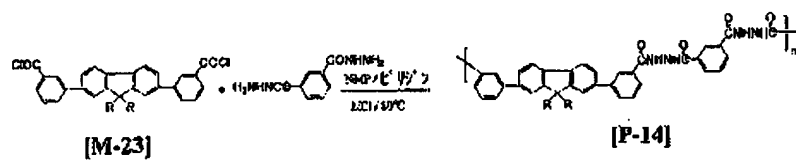
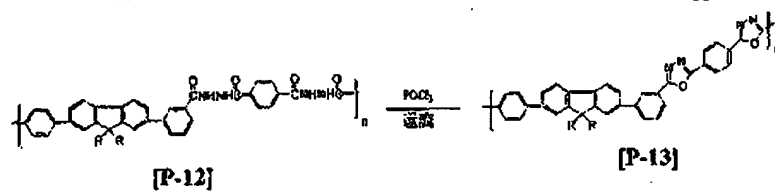
[化22]

(17)

特開2003-64003

31

32

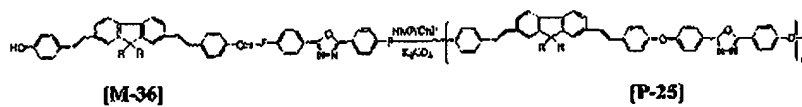
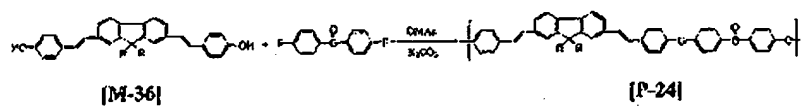
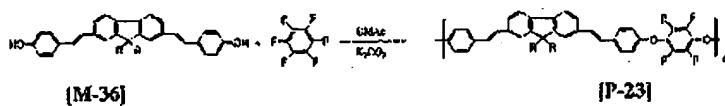
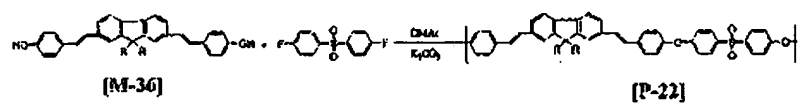
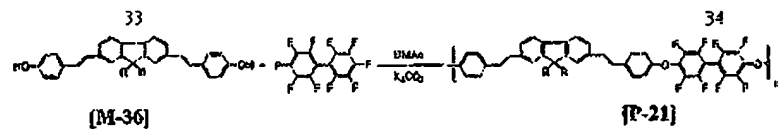


[0047]

[化23]

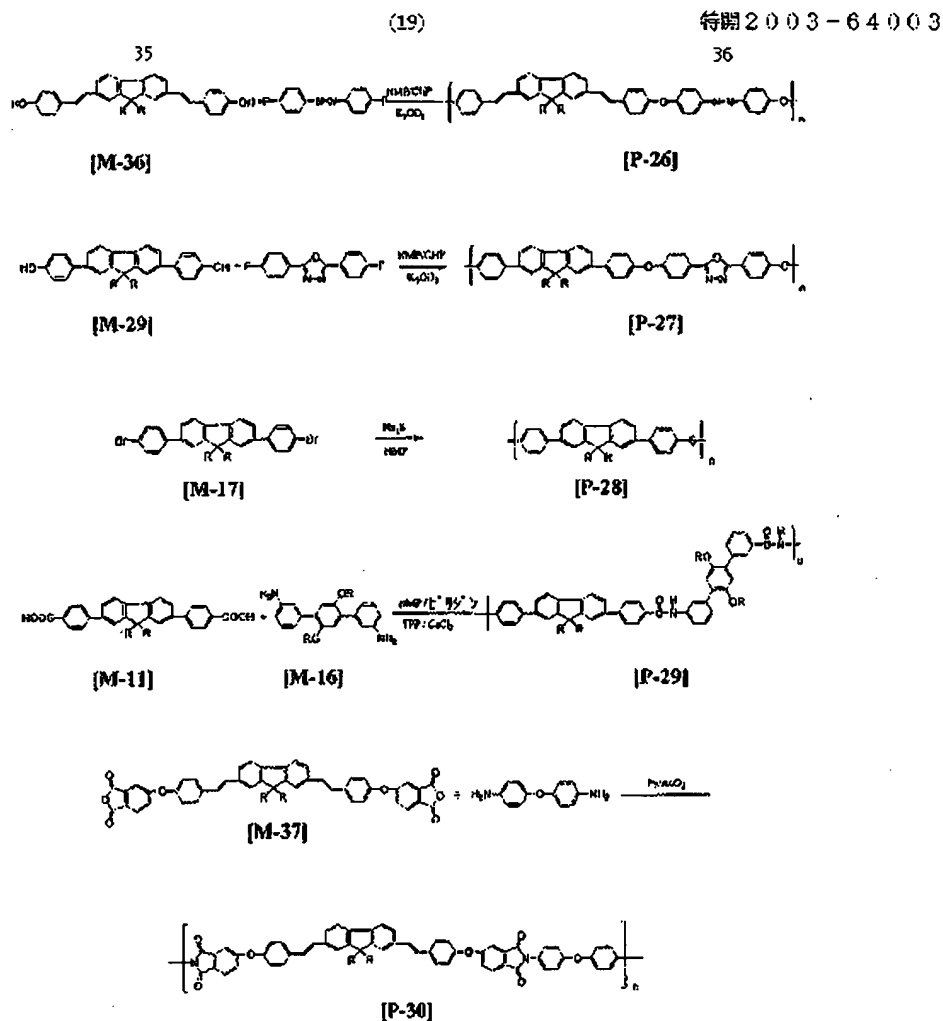
(18)

特開2003-64003



[0048]

[化24]



【0049】なお、本発明に係るフルオレン系化合物及び／又はその重合体の製造には、上述したような方法の他にも、最終物質の構造が同様であれば、公知のいかなる方法を使用してもよい。即ち、本発明に係るフルオレン系化合物及び／又は重合体を製造するための溶媒、反応温度、濃度又は触媒などを特に限定する必要はなく、製造収率も限定されない。

【0050】次の表1は、Rがn-ヘキシル基である場合のフルオレン系化合物及びフルオレン系重合体は生成に用いる、他の単量体の構造並びにそれらの発光特性を示す。それらの製造方法及び構造の確認は、例1～40にて詳細に説明する。

【0051】

【表1】

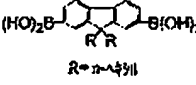
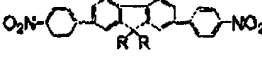
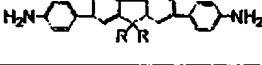
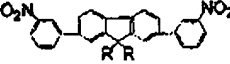
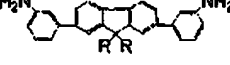
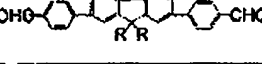

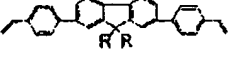
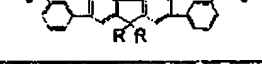
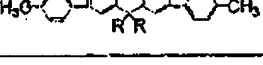
(20)

特開2003-64003

37

38

表1

モノマー	構造 (R = n-アルキル)	UV(λ_{max}) (nm)	PL(λ_{max}) (nm)	融点(°C)
[M-1]		290 / 316	334	188-191
[M-2]		374	-	134-136
[M-3]		344	397	79-90
[M-4]		362	-	128-129
[M-5]		333	386	133-136
[M-6]		354	428	120-121
[M-7]		330	367/383	104-106
[M-8]		344	388/407	106-107
[M-9]		328	388/405	97-98
[M-10]		332	374	88-89

[0052]

【表2】

(21)

特開2003-64003

39

40

モノマー	構造 (R = n-ヘキシル)	UV λ_{max} (nm)	PL λ_{max} (nm)	融点(°C)
[M-11]		344	364	290-293
[M-12]		364	432	130-131
[M-13]		330	388/382	94-95
[M-14]		344	390/406	100-101
[M-15]		328	-	120-127
[M-16]		320	380	105-108
[M-17]		332	388/388	12-123
[M-18]		340	382	101-102
[M-19]		334	376/462	88-88
[M-20]		334	-	102-103
[M-21]		336	378/383	57-58
[M-22]		330	404	227-228

[0053]

【表3】

(22)

特開2003-64003

41

42

モノマー	構造 (R = n-4位)	UV(λ_{max}) (nm)	PL(λ_{max}) (nm)	融点(°C)
[M-23]		326	445	113-114
[M-24]		330	368/396	68-69
[M-25]		334	438	104-108
[M-26]		343	408	134-136
[M-27]		332	370/388	108-108
[M-28]		334	372/388	104-105
[M-29]		340	397	142-143
[M-30]		330	369/389	125-126
[M-31]		332	384	183-184
[M-32]		350	414	214-216
[M-33]		332	374	187-188
[M-34]		350	414	130-131

[0054]

40 [表4]

(23)

特開2003-64003

43

44

モノマー	構造 (R = n-ヘキシル)	UV(λ_{max}) (nm)	FL(λ_{max}) (nm)	融点(°C)
[M-35]		342	389/404	113-115
[M-36]		378	415/438	98-97
[M-37]		380	429	190-193
[M-38]		372	407/430	110-111
[M-39]		376	-	189-192
[M-40]		374	-	164-166

【0055】次の表2は、Rがn-ヘキシル基である場合のフルオレン系重合体の構造及びそれらの発光特性を示す。それらの製造方法及び構造の確認は、例4 1～6

6にて詳細に説明する。

【0056】

【表5】

(24)

特開2003-64003

45

46

表2

重合体	構造 (R=n-43d)	UV(λ_{max}) (nm)	PL(λ_{exc}) (nm)	$M_w \times 10^{-3}$	PDI
[P-1]		370	-	19.9	2.64
[P-1-1]		355	411	-	-
[P-1-2]		348	410	-	-
[P-2]		380	-	10.7	2.49
[P-3]		333	375	9.8	1.02
[P-4]		380	-	19.2	2.44
[P-5]		320	-	18.6	3.81
[P-6]		382	425	4.8	1.88
[P-7]		-	-	-	-
[P-8]		344	400	10.5	1.9
[P-9]		355	454	-	-

【0057】

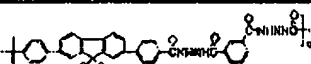
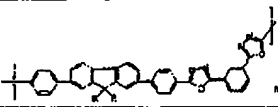
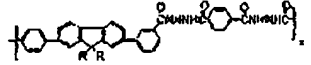
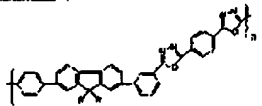
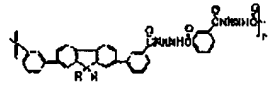
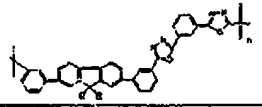
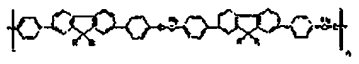
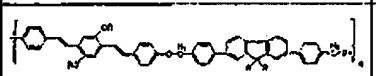
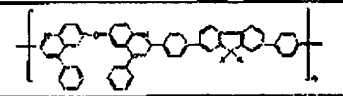
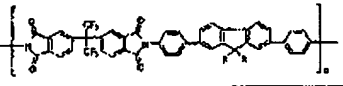
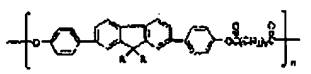
【表6】

(25)

特開2003-64003

47

48

重合体	構造 (R= n-アルキル)	UV(λ_{max}) (nm)	PI(λ_{max}) (nm)	$M_n \times 10^{-3}$	PDI
[P-10]		344	407	11.7	2.0
[P-11]		356	432	-	-
[P-12]		334	386	12.3	2.1
[P-13]		333	460	-	-
[P-14]		354	379	12.7	1.7
[P-15]		326	388	-	-
[P-16]		338	378/392	88.0	2.6
[P-17]		334	448/475	76.2	2.4
[P-18]		324	431	40.3	3.38
[P-19]		324	367	$\eta_{inh} = 1.2 \text{ dl/g}$ (30°C, 0.5g/dl, NaSP)	-
[P-20]		330	366/383	29.9	2.63

[0058]

[表7]

(26)

特開2003-64003

49

50

重合体	構造 (R = n-ヘキシル)	UVD _{max} (nm)	PL(λ _{exc}) (nm)	M _n × 10 ⁻³	P.D.I.
[P-21]		378	415/438	208.8	3.57
[P-22]		380	417/443	100.0	3.6
[P-23]		378	417/438	98.6	6.24
[P-24]		380	418/442	28.2	2.63
[P-25]		380	417/440	235.3	3.95
[P-26]		384	418/443	13.7	2.28
[P-27]		338	373/388	185.2	3.34
[P-28]		346	385	5.8	1.88
[P-29]		242	407	η _{inh} =0.6dl/g (30°C, 0.5g/dl, DMAc)	.
[P-30]		332	.	η _{inh} =1.07dl/g (30°C, 0.5g/dl, NMP)	.

【0059】前記表1及び表2に示された発光特性は、例67で説明した方法と同様の方法により測定された。

【0060】本発明に係る有機及び高分子系E₁素子及び/又は他の光学素子は、前記表1及び表2に示したような多様な構造及び官能基を有するフルオレン系化合物及びその重合体を、発光のための主要材料として使用して製造される。

【0061】本発明に係るフルオレン系化合物及び/又は重合体を、真空蒸着、スピンコーティング、ロールコーティング、バーコーティング及びインクジェットコーティングなど、既に公知の方法を利用して薄膜化により、そのままE₁材料として使用することができる。E₁素子の構成は、通常の発光層材料を陽極と陰極間に位置させる方式、即ち、陽極/発光層/陰極の最も典型的な素子の形態に加えて、正孔伝達層や電子伝達層の材料（日本特許出願公開平2-135361号公報、同平3-152184号公報及び同平6-207170号公報）を一併して使用して構成する、即ち、陽極/正孔伝

達層/発光層/電子伝達層/陰極のような形態を全て包含するものであり、構成方式に特に制限されない。

【0062】ここで、前記陽極として、ガラス、透明プラスチック及び石英などの透明な支持基板に、ITO、金、銅、酸化スズ、酸化亜鉛などの金属及び金属酸化物、或いはポリピロール、ポリアニリン及びポリチオフェンのような有機半導体化合物が通常10nm〜1μmの厚さに被覆された材料を電極物質として使用することが可能である。また、前記陰極として、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、インジウム、銀、金及び銅のような金属材料又はそれらの合金質を使用することができる。

【0063】具体的な例を挙げると、前記正孔伝達層としては、ポリビニルカルバゾール、2,5-ビス(4'-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール又はN,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)などを、前記電子伝達層としては、ト

(26)

特開2003-64003

49

50

重合体	構造 (R=n-ヘキシル)	UV(λ_{max}) (nm)	PL(λ_{max}) (nm)	$M_n \times 10^{-3}$	P.D.I.
[P-21]		378	415/438	298.8	3.57
[P-22]		380	417/443	100.0	3.6
[P-23]		378	417/438	98.6	6.24
[P-24]		380	418/442	28.2	2.65
[P-25]		380	417/440	235.3	3.95
[P-26]		384	416/443	13.7	2.28
[P-27]		338	373/389	185.2	3.34
[P-28]		346	385	5.8	1.86
[P-29]		342	407	$\eta_{inh}=0.8dl/g$ (30°C, 0.5g/dl, DMAc)	
[P-30]		332		$\eta_{inh}=1.07dl/g$ (30°C, 0.5g/dl, NMP)	

【0059】前記表1及び表2に示された発光特性は、例67で説明した方法と同様の方法により測定された。

【0060】本発明に係る有機及び高分子系EL素子及び/又は他の光学素子は、前記表1及び表2に示したような多様な構造及び官能基を有するフルオレン系化合物及びその重合体を、発光のための主要材料として使用して製造される。

【0061】本発明に係るフルオレン系化合物及び/又は重合体を、真空蒸着、スピンコーティング、ロールコーティング、バーコーティング及びインクジェットコーティングなど、既に公知の方法を利用して薄膜化により、そのままEL材料として使用することができる。EL素子の構成は、通常の発光層材料を陽極と陰極間に位置させる方式、即ち、陽極/発光層/陰極の最も典型的な素子の形態に加えて、正孔伝達層や電子伝達層の材料（日本特許出願公開平2-135361号公報、同平3-152184号公報及び同平6-207170号公報）を一併に使用して構成する、即ち、陽極/正孔伝達

層/発光層/電子伝達層/陰極のような形態を全て包含するものであり、構成方式に特に制限されない。

【0062】ここで、前記陽極として、ガラス、透明プラスチック及び石英などの透明な支持基板に、ITO、金、銅、酸化スズ、酸化亜鉛などの金属及び金属酸化物、或いはポリピロール、ポリアニリン及びポリチオフェンのような有機半導体化合物が通常10nm〜1μmの厚さに被覆された材料を電極物質として使用することが可能である。また、前記陰極として、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、インジウム、銀、金及び銅のような金属材料又はそれらの合金質を使用することができる。

【0063】具体的な例を挙げると、前記正孔伝達層としては、ポリビニルカルバゾール、2,5-ビス(4'-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール又はN,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)などを、前記電子伝達層としては、ト

(27)

特開2003-64003

51

リス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4'-ヒフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、又は2,4,7-トリニトロ-9-フルオレンンのような公知の化合物を、真空蒸着法、スピンコーティング、キャストニング及びLB法などの公知の薄膜形成方法を利用して塗布して使用することができる。

【0064】加えて、本発明に係る発光材料を前記正孔伝導層、電子伝導層、又は本発明に係る相互相異する重合体、又は可溶性のPPV及びPTH誘導体のような既存の発光重合体とブレンドして使用することも可能であり、例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリ(1,4-ヘキシルオキシ-2,5-フェニレンビニレン)又はポリ(3-ヘキシルチオフェン)等と、本発明に係る重合体とを、クロロホルムのような有機溶媒に溶解させた後、スピンコーティング又はキャストニング方法により塗布して使用することができる。特に限定する必要はないが、このときの濃度は、本発明に係る発光高分子をポリビニルカルバゾールに対して0.001~99%、好ましくは0.1~50%となるように調節し、更に、薄膜の厚さは5nm~5µm、好ましくは50nm~1µmとなるようにして使用することができる。

【0065】また、本発明に係る発光素子と、一般の有機溶媒に溶解されて薄膜を形成し得る高分子と、を上述した濃度及び厚さの範囲でブレンドして使用することも可能であり、使用可能な高分子としては、例えば、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアミン、ポリカプロラクトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリウレタン、ABS、ポリスルホン及びポリフッ化ビニル物のような熱可塑性のプラスチック、又はポリアセタール、ポリアミド、ポリイミド、アルキド樹脂等のようなポリエステル、ポリ尿素、並びにフラン、メラミン、フェノール、シリコーン、エポキシ及びナイロン(登録商標)のような汎用樹脂が含まれる。

【0066】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、これらの実施例により本発明が制限されるものではない。

【0067】単量体の合成

例1

9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン-2,7-ジボレート(M-1)の合成

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた1リットル容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、60.0g(0.12mol)の2,7-ジプロモ-9,9'-ジヘ

52

キシルフルオレン及び11.9g(0.49mol)のマグネシウムを入れ、400mlのテトラヒドロフラン(THF)に溶解した後、少量のヨウ素を添加し、70℃で6時間還流させて透明な茶色のグリニャール試薬を得た。次いで、機械式攪拌機の設置された2リットル3口のフラスコに、38.0g(0.36mol)のホウ酸トリメチル($B(OCH_3)_3$)を添加し、ドライアイスにより冷却させた後、無水THFに溶解させた溶液に、前記グリニャール試薬を徐々に滴下して-78℃で2時間攪拌させた後、室温で2日間攪拌した。次いで、前記混合溶液に2Mの塩酸溶液500mlを徐々に加えた後、3時間攪拌して透明な黄色の溶液を得た。次いで、前記溶液をジエチルエーテルにより3回抽出し、該抽出物を硫酸マグネシウム無水物により乾燥させた後、濾過して、溶媒を除去して暗褐色の固体を得た。次いで、前記固体をアセトン/ヘキサン(20:80)に再結晶させて純白色の固体を得、該固体を濾過した後、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、30g(収率58.8%)の生成物を得た。融点は188~189℃であった。

1H -NMR(DMSO- d_6), δ 0.42(br, 6H, CH_2), 0.61-0.91(τ , 16H, CH_2), 1.9(br, s, 4H, CO_2), 7.73-7.81(d, 6H, 芳香族), 8.04(s, 4H, CH)

【0068】例2

2,7-ビス-(4-ニトロフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-2)の合成

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた500ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、5.0g(11.8mmol)の9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン-2,7-ジボレート、5.26g(26.0mmol)の4-ブロモニトロベンゼン($BrC_6H_4NO_2$)及び0.3g(0.26mmol)のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム[(PPH_3) $_4$]Pd(O)を入れ、140mlのトルエンに溶解させ、更に2M、65mlの炭酸ナトリウム溶液を添加して48時間還流させた。次いで、反応完了後に室温まで温度を低下させ、トルエンにより3回抽出した後、抽出物を数回水洗し、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過し、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、ヘキサン/塩化メチレン(1:1)の混合溶媒でシリカゲルカラムを用いて精製した。

後、酢酸エチル/ヘキサンの混合溶媒により再結晶化させて黄色の微細な結晶を得た。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、5g(収率73.2%)の生成物を得た。融点は134~136℃であった。

1H -NMR($CDCl_3$), δ 0.72-1.12(m, 22H, CH_2 及び CH_3), 2.04-2.12(m, 4H, CO_2), 7.62-7.81(m, 14H, 芳香族)

【0069】例3

2,7-ビス(4-アミノフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-3)の合成

攪拌機を備えた500ml容の2口フラスコに、4.0g

(28)

特開2003-64003

53

(6.9 mmol) の2, 7-ビス(4-ニトロフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン及び10 wt%の活性炭担持パラジウム(Pd/C) 1 gを入れて50 mlの酢酸エチルに溶解させた後、水素ガスを充填させながら24時間常温で反応させた。次いで、反応が終了すると、硫酸マグネシウム無水物を入れて乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、塩化メチレン溶媒によりシリカゲルカラムを用いて精製した後、メタノールにより再結晶化させて白色の微細な結晶を得た。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、2.2 g(収率65.0%)の生成物を得た。融点は79~81℃であった。

¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.15(m, 22H, CH₂及びCH₃), 1.96-2.04(m, 4H, COCH₃), 3.67(br, s, 4H, NH₂), 6.76-7.72(m, 14H, 芳香族)

【0070】例4

2, 7-ビス(3-ニトロフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-4)の合成

機械的攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた1リットル容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、4.0 g(81.3 mmol)の2, 7-ジプロモ-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、2.9 g(0.178 mmol)の3-ニトロベンゼンボレート(O₂NC₆H₄BO₂)及び0.93 g(0.81 mmol)のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを入れて300 mlのトルエンに溶解させ、更に2 M、150 mlの炭酸ナトリウム溶液を添加して48時間還流させた。次いで、反応完了後に室温まで温度を低下させ、トルエンにより3回抽出した後、抽出物を数回水洗し、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、酢酸エチル/ヘキサン

(1:3)の混合溶媒によりシリカゲルカラムを用いて精製した後、酢酸エチル/ヘキサンの混合溶媒により再結晶化させて黄色の微細な結晶を得た。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、2.5 g(収率53.3%)の生成物を得た。融点は135~136℃であった。

¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.13(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.06-2.14(m, 4H, COCH₃), 7.62-8.56(m, 14H, 芳香族)

【0071】例5

2, 7-ビス(3-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-5)の合成

攪拌機を備えた500 ml容の2口フラスコに、9.0 g(15.6 mmol)の2, 7-ビス(3-ニトロフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、10 wt%の活性炭担持パラジウム(Pd/C) 1.5 gを入れて100 mlの酢酸エチルに溶解させた後、水素ガスを充填させながら24時間常温で反応させた。反応が終了すると、硫酸マグネシウム無水物を入れて乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、酢酸エ

54

チル/ヘキサン(1:1)の混合溶媒によりシリカゲルカラムを用いて精製した後、ジエチルエーテル/メタノールの混合溶媒により再結晶化させて白色の結晶を得た。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、6.5 g(収率80%)の生成物を得た。融点は120~121℃であった。

¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.76-1.16(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.02-2.10(m, 4H, COCH₃), 3.77(br, s, 4H, NH₂), 6.72-7.79(m, 14H, 芳香族)

【0072】例6

2, 7-ビス(4-アルデヒドフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-6)の合成

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた500 ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、5.0 g(11.8 mmol)の9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン-2, 7-ジボレート、4.8 g(26.0 mmol)の4-プロモベンズアルデヒド(BrC₆H₄CHO)及び0.3 g(0.26 mmol)のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを入れて140 mlのトルエンに溶解させた後、更に2 M、65 mlの炭酸ナトリウム溶液を添加して48時間還流させた。次いで、反応完了後に室温まで温度を低下させ、トルエンにより3回抽出した後、抽出物を数回水洗し、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、塩化メチレン溶媒によりシリカゲルカラムを用いて精製した後、酢酸エチル/ヘキサンの混合溶媒により再結晶化させて黄色の結晶を得た。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、5.0 g(収率77.8%)の生成物を得た。融点は128~129℃であった。

¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.71-1.12(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.03-2.11(m, 4H, COCH₃), 7.62-8.02(m, 14H, 芳香族), 10.08(s, 2H, CHO)

【0073】例7

2, 7-ビス(4-アセトニトリルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-7)の合成

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた500 ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、9.0 g(16.58 mmol)の9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン-2, 7-ジボレート、7.15 g(36.47 mmol)の4-プロモフェニルアセトニトリル(BrC₆H₄CH₂CN)及び0.42 g(0.36 mmol)のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを入れて180 mlのトルエンに溶解させ、更に2 M、90 mlの炭酸ナトリウム溶液を添加して48時間還流させた。次いで、反応完了後に室温まで温度を低下させ、トルエンにより3回抽出した後、抽出物を数回水洗し、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、酢酸エチル/ヘキサン(1:2)の混合溶媒によりシリカゲルカラムを用いて精製した後、

(28)

特開2003

53

54

(6.9 mmol) の2, 7-ビス(4-ニトロフェニル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン及び10 wt% の活性炭担持パラジウム(Pd/C) 1 gを入れて50 mlの酢酸エチルに溶解させた後、水素ガスを充填させながら24時間常温で反応させた。次いで、反応が終了すると、硫酸マグネシウム無水物を入れて乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、塩化メチレン溶媒によりシリカゲルカラムを用いて精製した後、メタノールにより再結晶化させて白色の微細な結晶を得た。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、2.2 g(収率65.0%)の生成物を得た。融点は79~81℃であった。

¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.15(m, 22H, CH₂及びCH₃), 1.96-2.04(m, 4H, CO₂), 3.67(br, s, 4H, NH), 6.76-7.72(m, 14H, 芳香族)

【0070】例4

2, 7-ビス(3-ニトロフェニル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-4)の合成

機械的攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた1リットル容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、4.0.0 g(81.3 mmol)の2, 7-ジブromo-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン、29.8 g(0.178 mmol)の3-ニトロベンゼンボレート(O₂NC₆H₄BO₂(OH))及び0.93 g(0.81 mmol)のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを入れて300 mlのトルエンに溶解させ、更に2 M、150 mlの炭酸ナトリウム溶液を添加して48時間還流させた。次いで、反応完了後に室温まで温度を低下させ、トルエンにより3回抽出した後、抽出物を数回水洗し、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、酢酸エチル/ヘキサン

(1:3)の混合溶媒によりシリカゲルカラムを用いて精製した後、酢酸エチル/ヘキサンの混合溶媒により再結晶化させて黄色の微細な結晶を得た。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、2.5 g(収率53.3%)の生成物を得た。融点は135~136℃であった。

¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.13(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.06-2.14(m, 4H, CO₂), 7.62-8.56(m, 14H, 芳香族)

【0071】例5

チル/ヘキサン(1:1)の混合溶媒に、カラムを用いて精製した後、ジエチルエーテルの混合溶媒により再結晶化させて白くした。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、6.5 g(収率80%)を得た。融点は120~121℃であった。

¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.76-1.16(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.02-2.10(m, 4H, CO₂), 3.77(br, s, 4H, NH), 7.79(m, 14H, 芳香族)

【0072】例6

2, 7-ビス(4-アルデヒドフェニル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-6)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、1.8 mmol)の9, 9'-ジ-n-ヘキシル-2, 7-ジボレート、4.8 g(26.0.3 g(0.26 mmol)のテトラキストスフィンパラジウムを入れて140 mlのさせた後、更に2 M、65 mlの炭酸ナト加して48時間還流させた。次いで、反応まで温度を低下させ、トルエンにより3回抽出物を数回水洗し、硫酸マグネシウム乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た液体を、塩化メチレン溶媒によりシリカゲルで精製した後、酢酸エチル/ヘキサンの混合溶媒により再結晶化させて黄色の結晶を得た。次いで、結晶を40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、1.2 g(収率77.8%)の生成物を得た。融点129℃であった。

¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.71-1.12(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.03-2.11(m, 4H, CO₂), 7.62-8.02(m, 10.08(s, 2H, CHO)

【0073】例7

2, 7-ビス(4-アセトニトリルフェニル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-7)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、6.58 mmol)の9, 9'-ジ-n-ヘキシル-2, 7-ジボレート、7.15 g(2

(29)

特開2003

55

エタノール/クロロホルムの混合溶媒により再結晶化させて黄色の結晶を得た。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、4.7g(収率50%)の生成物を得た。融点は104~105℃であった。

¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.07(m, 22H, CH₃及びCH₂), 2.01-2.18(m, 4H, COCH₃), 3.83(s, 4H, CH₂ON), 7.42-7.81(m, 14H, 芳香族)

【0074】例8

2, 7-ビス(4-ビニルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-8)の合成

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた500ml容の3口フラスコに、窒素アルゴン雰囲気下、20.0g(40.6mmol)の2, 7-ジブromo-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、13.3g(89.4mmol)の4-ビニルフェニルボレート[H₂C=CHC₆H₄·B(OH)₂]及び0.46g(0.4mmol)のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを入れて200mlのトルエンに溶解させ、更に2M、100mlの炭酸ナトリウム溶液を添加して48時間還流させた。次いで、反応完了後に室温まで温度を低下させ、トルエンにより3回抽出した後、抽出物を数回水洗し、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、酢酸エチル/ヘキサン(1:3)の混合溶媒によりシリカゲルカラムを用いて精製した後、酢酸エチル/ヘキサンの混合溶媒により再結晶化させて黄色の結晶を得た。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、16.0g(収率73%)の生成物を得た。融点は106~107℃であった。

¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.75-1.16(m, 22H, CH₃及びCH₂), 2.04-2.12(m, 4H, COCH₃), 5.29-6.86(m, 6H, ビニル), 7.53-7.82(m, 14H, 芳香族)

【0075】例9

2, 7-ビス(3-クロロメチルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-9)の合成

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた250ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、2.0g(4.7mmol)の9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン-2, 7-ジボレート、2.14g(10.4mmol)

56

ル/ヘキサンの混合溶媒により再結晶化して黄色の結晶を得た。次いで、得られた結晶を真空オーブンで十分に乾燥させて、1.2g(%)の生成物を得た。融点は97~98℃。
¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.75-1.11(m, 22H, 2.05-2.13(m, 4H, COCH₃), 4.73(s, 4H, OCH₂), 7.42-7.81(m, 14H, 芳香族)

【0076】例10

2, 7-ビス(トリル)-9, 9'-ジフルオレン(M-10)の合成

機械的攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた3口フラスコに、窒素雰囲気下、81.3mmolの2, 7-ジブromo-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、24.4g(1)の4-トリルボレート[CH₃C₆H₄·B(OH)₂]及び0.94g(0.81mmol)のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを入れて40℃に溶解させ、更に2M、200mlの炭酸ナトリウム溶液を添加して48時間還流させた。反応が完了後に室温まで温度を低下させ、トルエンにより3回抽出物を数回水洗し、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、酢酸エチル/ヘキサン(1:2)によりシリカゲルカラムを用いて精製した後、ヘキサンの混合溶媒により再結晶化させて黄色の結晶を得た。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、36.1g(単生成物を得た。融点は88~89℃であった。
¹H-NMR (CDCl₃), δ 0.76-1.10(m, 22H, 2.03-2.11(m, 4H, COCH₃), 2.46(s, 6H, OCH₃), 7.42-7.81(m, 14H, 芳香族)

【0077】例11

2, 7-ビス(4-カルボキシフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-11)の合成

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた3口フラスコに、15.0g(29.2)の2, 7-ビス(トリル)-9, 9'-ジフルオレンを入れて270mlのピリジンに溶解させた。次いで、前記溶液に5gの酢酸エチル/ヘキサン(1:2)の過剰

(30)

特開2003

57

58

℃であった。

¹H NMR (DMSO-d₆), δ 0.53-0.96(m, 22H, CH₂及びCH₃), 0.96-2.11(m, 4H, CCH₂), 7.71-8.05(m, 14H, 芳香族), 12.96(br, s, 2H, COOH)

【0078】例12

2, 7-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-12)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた500ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、6.0g(0.4mmol)の2, 7-ビス(カルボキシルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレンを入れ、30mlの塩化チオニル(SOCl₂)を添加して加熱により溶解させた後、1mlのジメチルホルムアミド(DMF)を添加して12時間還流させた。次いで、前記溶液を室温に低下させ、減圧下で溶媒を完全に除去した後、ジエチルエーテルを加えて溶解される部分と溶解されない部分とに分離させた。次いで、前記ジエチルエーテルに溶解された部分からジエチルエーテルを完全に除去した後、石油エーテル/ジエチルエーテルの混合溶媒により再結晶化させて黄色の結晶を得た。次いで、得られた結晶を濾過し、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、4.3g(収率67%)の生成物を得た。融点は130~131℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.71-1.12(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.03-2.11(m, 4H, CCH₂), 7.61-8.25(m, 14H, 芳香族)

【0079】例13

2, 7-ビス(3-エチルオキシカルボニルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-13)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた500ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、10.0g(23.7mmol)の9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン-2, 7-ジボレート、11.9g(52.1mmol)のエチル-3-ブロモベンゾアート及び0.6g(0.52mmol)のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを入れて260mlのトルエンに溶解させ、更に2M、130mlの炭酸ナトリウム溶液を添加して48時間還流させた。反応が終了すると、室温に温度を低下させ、トルエンにより3回抽出した後、抽出物を数回水洗し、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過し

【0080】例14

2, 7-ビス(4-エチルオキシカルボニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレンの合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、(23.7mmol)の9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン-2, 7-ジボレート、11.9g(0.52mmol)のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを入れて260mlのトルエンに2M、130mlの炭酸ナトリウム溶液を添加して48時間還流させた。反応が終了すると、室温に温度を低下させ、トルエンにより3回抽出した後、抽出物を数回水洗し、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.05(m, 22H, CH₂及びCH₃), 1.40-1.44(t, 6H, CH₃), 2.00-2.08(m, 4H, CCH₂), 4.45(q, 4H, OCH₂), 7.58-8.14(m, 14H, 芳香族)

【0081】例15

1, 4-ビス(3-ニトロフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-15)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、(45.8mmol)の1, 4-ジプロモ-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、16.8g(0.52mmol)のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを入れて260mlのトルエンに2M、130mlの炭酸ナトリウム溶液を添加して48時間還流させた。反応が終了すると、室温に温度を低下させ、トルエンにより3回抽出した後、抽出物を数回水洗し、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た

(31)

特開2003-64003

59

キシロキシベンゼン (M-16) の合成
 攪拌機を備えた500ml容の2口フラスコに、9.0g (17.3mmol) の1,4-ビス(ニトロフェニル)-3,6-ジ-ヘキシロキシベンゼン及び10wt%の活性炭担持パラジウム (Pd/C) 2gを入れて200mlのTHFに溶解させた後、水素ガスを充填させながら24時間常温で反応させた。反応が終了すると、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、ジエチルエーテル/メタノールの混合溶液により再結晶化させて白色の結晶を得た。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、7.0g (収率88%) の生成物を得た。融点は105~106℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.81-1.69(m, 22H, CH₂ 及び CH₃), 3.57(Br, s, 4H, NH), 3.83-3.89(m, 4H, OCH₂), 6.62-7.24(m, 10H, 芳香族)

【0083】例17

2,7-ビス(4-ブロモフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフオレン (M-17) の合成

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた1リットル容の3口フラスコに、50.0g (0.1mol) の2,7-ジフェニル-9,9'-ジ-n-ヘキシルフオレンを入れて400mlの塩化メチレンに溶解させた後、氷水を使用して-5℃に冷却させ、更に、100mlの塩化メチレンにより希釈された33.6g (0.21mol) の臭素を1滴ずつ添加し、添加が完了すると、温度を25℃にして24時間反応させた。反応が終了すると、赤い反応液がなくなるまで20%の水酸化カリウム水溶液を徐々に加え、有機層を分解した後、数回水洗し、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過した後、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、ヘキサンに溶解させた後、-40℃に冷却させて固体を得た。次いで、前記固体をヘキサンにより2回再結晶化させて純白色の結晶を得。得られた結晶を濾過した後、30℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、55g (収率83.66%) の生成物を得た。融点は121~123℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.71-1.06(m, 22H, CH₂ 及び CH₃), 1.99-2.06(m, 4H, CCH₂), 7.45-7.78(m, 16H, 芳香族)

【0084】例18

2,7-ビス(4-エチルフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフオレン (M-18) の合成

攪拌機及び温度計を備えた250mlのフラスコに、4.0g (5.8mmol) の2,7-ビス[4-(トリメチルシリル)エチル]フェニル]-9,9'-ジ-n-ヘキシルフオレン及び20wt%のフッ化カリウム6mlを入れて100mlのメタノールに溶解させた後、常温で6時間反応させた。反応が終了すると、50mlのメタノールを添加し真空にして溶媒を除去した後、エーテルにより3回抽出し、数回水洗し、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過した後、溶媒を真空にして除去

60

し、ヘキサン/塩化メチレン (4:1) の混合溶媒によりシリカゲルカラムを用いて精製した後、溶媒を除去しヘキサンにより再結晶化させて2.8g (収率90%) の淡い黄色の固体を得た。融点は101~102℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.78-1.42(m, 22H, CH₂ 及び CH₃), 2.02-2.11(m, 4H, CCH₂), 3.19(s, 2H, CH), 7.42-7.78(m, 14H, 芳香族)

【0085】例19

2,7-ビス(4-アルデヒドフェニル)オキシフェニル]-9,9'-ジ-n-ヘキシルフオレン (M-19) の合成

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた100ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、4.0g (7.7mmol) の2,7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフオレン、1.96g (15.8mmol) の4-フルオロベンズアルデヒド及び2.13g (15.4mmol) の炭酸カリウムを入れて25mlのジメチルアセトアミド (DMAc) に溶解させた後、120℃で8時間還流させた。反応が終了すると、常温に温度を低下させ、前記溶液を400mlの水に徐々に滴下させて固体が析出されると、濾過し、ジエチルエーテルに前記固体を更に溶解させ、数回水洗いした後、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過し、溶媒を除去して、酢酸エチル/ヘキサンの混合溶媒により再結晶化させて白色の固体を得た。次いで、得られた固体を40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、4.3g (収率76.7%) の生成物を得た。融点は86~88℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.73-1.09(m, 22H, CH₂ 及び CH₃), 2.03-2.10(m, 4H, CCH₂), 7.13-7.91(m, 22H, 芳香族), 9.95(s, 2H, CHO)

【0086】例20

2,7-ビス(4-ニトロフェニル)オキシフェニル]-9,9'-ジ-n-ヘキシルフオレン (M-20) の合成

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた100ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、6.0g (11.6mmol) の2,7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフオレン、3.3g (23.7mmol) の1-フルオロ-4-ニトロベンゼン及び3.2g (23.1mmol) の炭酸カリウムを入れて35mlのジメチルアセトアミドに溶解させた後、120℃で8時間還流させた。反応が終了すると、常温に温度を低下させ、前記溶液を400mlの水に徐々に滴下させて固体が析出されると、濾過し、ジエチルエーテルに前記固体を更に溶解させ、数回水洗いした後、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過し、溶媒を除去して、酢酸エチル/ヘキサンの混合溶媒により再結晶化させて淡い黄色の固体を得た。次いで、得られた固体を4

(32)

特開2003-64003

61

0℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、7.2g(収率79.8%)の生成物を得た。融点は102~103℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.73-1.09(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.03-2.11(m, 4H, CCH₃), 7.06-8.28(m, 22H, 芳香族) 【0087】例21

2.7-ビス(4-アミノフェニルオキシフェニル)-9,9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-21)の合成

攪拌機を備えた500ml容の2口フラスコに、6.0g(7.9mmol)の2,7-ビス(4-ニトロフェニルオキシフェニル)-9,9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン及び10wt%の活性炭担持パラジウム(Pd/C)2gを入れて200mlのTHFに溶解させた後、水素ガスを充填させながら24時間常温で反応させた。反応が終了すると、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過し、溶媒を除去して得た粘性のある液体を、酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒により再結晶化させて黄色の結晶を得た。次いで、得られた結晶を40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、4.7g(収率85%)の生成物を得た。融点は57~58℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.71-1.05(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.01-2.05(m, 4H, CCH₃), 6.68-7.75(m, 22H, 芳香族) 【0088】例22

2.7-ビス(3-カルボキシフェニル)-9,9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-22)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた500ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、15.0g(23.8mmol)の2,7-ビス(3-エチルオキシカルボニルフェニル)-9,9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレンを入れて100mlのTHFに溶解させ、更に、1Mの水酸化リチウム(LiOH)水溶液100mlを添加して5時間還流させた。反応が終了すると、THFを除去し、濃塩酸を徐々に添加しながら攪拌して固体を得た。次いで、前記固体を濾過し、徹底的に水洗いした後、更にヘキサンを入れて2時間攪拌させてクリーム色の固体を得た。次いで、得られた固体を40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、13.1g(収率95%)の生成物を得た。融点は227~229℃であった。

¹H NMR (DMSO-*d*₆), δ 0.58-0.92(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.05-2.09(m, 4H, CCH₃), 7.5-8.28(m, 14H, 芳香族)

【0089】例23

2.7-ビス(3-クロロカルボニルフェニル)-9,9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-23)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた500ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、8.0g(13.9mmol)の2,7-ビス(3-カルボキシフェニル)-9,9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン及び40mlの塩化チオニルを入れて加熱して溶解させた後、2ml

62

のDMFを添加して24時間還流させた。反応が終了すると、前記溶液の温度を常温に低下させた後、減圧下で溶媒を完全に除去し、シクロヘキサンを加えて溶解されるものと溶解されないものとを分離した。次いで、前記溶解されるものに対して溶媒を除去した後、更にヘキサンに溶解させ、再結晶化させて黄色の結晶を得た。次いで、前記結晶を濾過し、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、6.0g(収率70%)の生成物を得た。融点は113~114℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.13(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.04-2.11(m, 4H, CCH₃), 7.26-8.41(m, 14H, 芳香族) 【0090】例24

2.7-ビス(4-ヒドロキシメチルフェニル)-9,9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-24)の合成
滴下ろうと、攪拌機及び還流コンデンサーを備えた250ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、6.0g(9.5mmol)の2,7-ビス(4-エチルオキシカルボニルフェニル)-9,9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレンを入れて30mlの無水THFに溶解させた。また、40mlの無水THFに1MのLiAlH₄溶液を製造した後、前記反応物に滴下ろうとを利用して素早く添加させ、該混合物を24時間還流させた後、氷浴を設けて水を徐々に滴下させた後、更に16wt%のNaOHを滴下した。次いで、沈殿物を濾過し、クロロホルムにより洗浄した後、溶液をクロロホルム及び水により抽出する。次いで、抽出された有機溶液を硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過し、減圧してクロロホルムにより除去した後、酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒により再結晶化させて白色の固体を得た。次いで、前記固体を濾過し、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、5.1g(収率96%)の生成物を得た。融点は113~114℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.73-1.07(m, 22H, CH₂及びCH₃), 1.89(s, 2H, CH), 2.01-2.09(m, 4H, CCH₃), 4.78(s, 4H, CH₂), 7.47-7.80(m, 14H, 芳香族)

【0091】例25

2.7-ビス(4-クロロメチルフェニル)-9,9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-25)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた1000ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、4.0g(7.31mmol)の2,7-ビス(4-ヒドロキシメチルフェニル)-9,9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレンを入れて50mlの塩化メチレンに溶解させた後、1.4mlの塩化チオニル及び0.05mlのピリジンを添加した溶液を12時間還流させた後、温度を常温に低下させた後、減圧下で、前記塩化メチレン、塩化チオニル及びピリジンを除去した。次いで、残りの固体をヘキサン/酢酸エチル(5:1)の混合溶媒によりシリカゲルカラムを用いて精製した後、クロロホルム/メタノールの混合溶媒により再結晶化させて白色の結晶を得た。次いで、

(33)

特開2003-64003

63

前記結晶を濾過し、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、4.1g(収率9.4%)の生成物を得た。融点は104~105℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.73-1.13(m, 22H, CH₃ 及び CH₂), 2.00-2.08(m, 4H, CH₂), 4.68(s, 4H, CH₂Cl), 7.49-7.81(m, 14H, 芳香族)

【0092】例26

2,7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-26)の合成

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた100ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、5.0g(7.92mmol)の2,7-ビス(3-エチルオキシカルボニルフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン及び35mlのブチルアルコールを添加し、加熱して溶解させた後、6mlのヒドラジン・1水和物を滴下した。次いで、80℃で48時間反応させた後、温度を室温に低下させ、酢酸エチル及び水により抽出した。次いで、有機層を硫酸マグネシウム無水物により乾燥させた後、少量の酢酸エチルのみを残して除去した。次いで、前記少量の酢酸エチルをヘキサンに滴下して沈殿させた後、1時間洗浄し、固体を濾過して、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、2.0g(収率4.2%)の生成物を得た。融点は134~136℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.19(m, 22H, CH₃ 及び CH₂), 2.03-2.10(m, 4H, CH₂), 4.21(br, s, 4H, NH), 7.51(s, 2H, NH), 7.60-7.90(m, 14H, 芳香族)

【0093】例27

2,7-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-27)の合成

攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた100ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、5.0g(7.92mmol)の2,7-ビス(3-エチルオキシカルボニルフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン及び35mlのブチルアルコールを添加し、加熱して溶解させた後、6mlのヒドラジン・1水和物を滴下した。次いで、80℃で48時間反応させた後、温度を室温に低下させ、酢酸エチル及び水により抽出した。次いで、抽出した有機層を硫酸マグネシウム無水物により乾燥させた後、少量の酢酸エチルのみを残して除去した。次いで、前記少量の酢酸エチルをヘキサンに滴下して沈殿させた後、1時間洗浄し、固体を濾過して、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、2.5g(収率5.2.4%)の生成物を得た。融点は106~108℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.06(m, 22H, CH₃ 及び CH₂), 2.03-2.10(m, 4H, CH₂), 4.21(br, s, 4H, NH), 8.09(s, 2H, NH), 7.60-7.90(m, 14H, 芳香族)

【0094】例28

2,7-ビス(4-メトキシフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-28)の合成

64

攪拌機及びコンデンサーを備えた丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下、45.1g(81.4mmol)の2,7-(ジブromo)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン、32.0g(0.21mol)のp-メトキシフェニルボレート及び1.06g(1mmol)のテトラキストリフェニルホスフィニウムパラジウム(O)を入れて600mlのトルエンに溶解させ、更に2M、400mlの炭酸カリウム水溶液を添加して120℃の温度で48時間還流させた。反応物をトルエンにより数回抽出した後、有機層のみを集めて数回水洗いし、硫酸マグネシウム無水物により水分を除去し、濾過して溶媒を除去した後、酢酸エチルを展開溶媒として使用してカラムを用いて精製した後、溶媒として酢酸エチル/ヘキサンを使用して再結晶化させて41.5g(収率83%)の生成物を得た。融点は104~105℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.76-1.16(m, 22H, CH₃ 及び CH₂), 2.10-(m, 4H, CH₂), 3.91(s, 6H, OCH₃), 7.03-7.75(m, 14H, 芳香族)

【0095】例29

2,7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-29)の合成

丸底フラスコに、30.0g(54.9mmol)の2,7-ビス(4-メトキシフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレンを入れて400mlの塩化メチレンに溶解させた後、-70℃の反応温度で1M、220mlのホウ酸臭素を1時間かけて徐々に滴下した後、前記温度で1時間反応させ、室温に温度を上昇させながら24時間反応させた。次いで、前記反応物に水を添加して加水分解を行った後、有機層を分離させた。次いで、前記有機層に2Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加し、アルカリ状態の固体が析出されると、薄い塩酸を添加して中和させて透明に溶解した後、エーテルにより抽出して有機層のみを集めて、蒸留水により数回洗浄し、硫酸マグネシウム無水物により水分を除去させ、溶媒を除去した後、展開溶媒として酢酸エチル/ヘキサン(1:10)によりカラムを用いて精製した後、溶媒としてエーテルを使用して再結晶化させて21.8g(収率76.6%)の生成物を得た。測定された融点は142~143℃であった。

¹H NMR (DMSO-d₆), δ 0.61-1.15(m, 22H, -CH₃-, -CH₂-), 2.10-2.12(m, 4H, -CH₂-), 6.89-7.85(m, 14H, 芳香族), 9.57(s, 2H, -OH)

【0096】例30

2,7-ビス(4-シアナトフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-30)の合成

丸底フラスコに、アルゴン雰囲気下、10.0g(19.3mmol)の2,7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9,9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン及び6.1g(57.9mmol)のシアニ化臭素を添加し、100mlのアセトンに溶解させて溶解させ、-30℃の温度で

(34)

特開2003-64003

65

66

8mlのトリエチルアミンを30分にかけて滴下させた後、温度を室温に上昇させながら10時間反応を行った。次いで、前記反応物に500mlの水を添加し、反応を中断(quenching)させた後、塩化メチレンにより抽出させ、有機層を集めて蒸留水により数回洗浄した後、硫酸マグネシウム無水物により乾燥させ、濾過して溶媒を除去した後、酢酸エチルにより再結晶化させて8.7g(収率79.4%)の生成物を得た。融点は125~126℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.74-1.08(m, 22H, -CH₂-, -CH₃-), 2.03-2.07(m, 4H, -COCH₃-), 7.40-7.84(m, 14H, 芳香族)

【0097】例31

2, 7-ビス〔4-(3, 4-ジシアノフェノキシ)フェニル〕-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-31)の合成

ディーンスターク(Dean Stark)装置を備えた丸底フラスコに、10.0g(19.3mmol)の2, 7-ビス〔4-(ヒドロキシフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン〕を入れて、50mlのDMF及び40mlのトルエンに溶解させた後、更に5.6g(40.5mmol)の炭酸カリウムを添加して約140℃の温度を維持しながら還流させた。次いで、前記ディーンスタークから水及びトルエンを完全に除去した後温度を約60℃に冷却させ、反応混合物に6.93g(40.5mmol)の

-

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.68-0.81(m, 22H, -CH₂-, -CH₃-), 2.06-2.08(m, 4H, -COCH₃-), 7.14-7.80(m, 20H, 芳香族)

【0098】例32

2, 7-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-32)の合成

丸底フラスコに、10.0g(13mmol)の2, 7-ビス〔4-(3, 4-ジシアノフェノキシ)-フェニル〕-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、14.6g(0.26mmol)の水酸化カリウム、75mlの蒸留水及び75mlのエタノールを入れて攪拌しながら3日間還流させた。次いで、熱い反応物を濾過して溶解されていない不純物を除去した後、塩酸を添加してpHを2~3に調節して得られた固体を濾過して数回水洗いした後、中和し、60℃で24時間減圧乾燥させ、酢酸エチル及び*n*-ヘキサンにより再結晶化させて8.6g(収率78.3%)の白色の生成物を得た。融点は214~215℃

であった。

¹H NMR (DMSO-*d*₆), δ 0.58-1.20(m, 22H, CH₂, CH₃), 2.16-2.20(m, 4H, COCH₃), 7.16-7.92(m, 20H, 芳香族)

【0099】例33

2, 7-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-33)の合成

丸底フラスコに、5.0g(5.9mmol)の2, 7-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン及び50mlの無水酢酸を入れて24時間還流させた。熱い溶液を濾過して溶解されていない不純物を除去した後、徐々に冷却させて3.75g(収率78%)の生成物を得た。測定された融点は187~188℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.76-1.12(m, 22H, CH₂, CH₃), 2.13-2.15(m, 4H, COCH₃), 7.24-8.04(m, 20H, 芳香族)

【0100】例34

2, 7-ビス〔4-アセチルフェニル〕-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-34)の合成

コンデンサー及び滴下ろうとを備えた1リットルの丸底フラスコに、30.0g(61.6mmol)の2, 7-ビス〔ジフェニル〕-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン及び500mlのカーボンジスルフィドを入れ、室温で攪拌して完全に溶解させた後、0℃で24.66g(185mmol)の三塩化アルミニウムを添加し、滴下ろうとを使用して14.5g(185mmol)の塩化アセチルを1時間にかけて滴下させた後、24時間還流させた。次いで、前記反応物を2Mの塩酸と氷水との混合物に注いで反応を中断させた後、塩化メチレンにより抽出させ、有機層を集めて数回水洗いした後、硫酸マグネシウム無水物により水分を除去させ、濾過して溶媒を除去した後、展開溶媒として塩化メチレン/ヘキサン(1/1)によりカラムを用いて精製した後、塩化メチレン/ヘキサンにより再結晶化させて23.5g(収率66.8%)の生成物を得た。測定された融点は130~131℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.73-0.79(m, 22H, CH₂, CH₃), 2.07(m, 4H, COCH₃), 2.68(s, 6H, COCH₃), 7.63-8.12(m, 14H, 芳香族)

【0101】例35

2, 7-ビス〔4-シアノフェニル〕-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-35)の合成

コンデンサーを備えた丸底フラスコに、10.0g(15.5mmol)の2, 7-ビス〔4-ブロモフェニル〕-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン及び4.2g(46.5mmol)のシアニ化銅を入れ、60mlのDMFに溶解させた後、攪拌しながら48時間還流を行った。次いで、反応物を15%のアンモニア水溶液1リットルに注いで沈殿物を生成させた後、濾過し、沈殿物を集め

(35)

特開2003-64003

67

て15%のアンモニア水溶液、10%のアンモニア水溶液及び蒸留水により十分に洗浄した後、60℃で減圧乾燥して完全に水分を除去させ、熱いアセトンに溶解させ、濾過して、溶解されてない不純物を除去した後、層間溶媒として酢酸エチル/ヘキサン(1:1)によりカラムを用いて精製した後、酢酸エチル/ヘキサンを使用して再結晶化させて6.6g(収率79.4%)の生成物を得た。測定された融点は113~115℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.71-1.58(m, 22H, CH₂, CH₃), 2.0 10 1-2.08(m, 4H, CH₂), 7.56-7.85(m, 14H, 芳香族)

[0102]例36

2, 7-ビス(p-ヒドロキシチリル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-36)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた500ml容の3口フラスコに、窒素雰囲気下、32.7g(0.05mol)の2, 7-ビス(p-アセトキシチリル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン及び28.0g(0.5mol)のKOHを入れて200mlのメタノールに溶解させた後、12時間還流させた。次いで、反応温度を常温に低下させ、前記反応液を2.0リットルの2.0N塩酸水溶液に徐々に滴下して固体を析出させた。次いで、析出された前記固体を濾過し、水洗いし、更にトルエンを添加した後、蒸留して、水及びトルエンを除去した。次いで、生成された固体をトルエンにより2回再結晶化させて純粋な黄色の固体を27.1g(収率95%)得た。融点は96~97℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.56-1.15(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.00(br, 4H, CH₂), 5.10(br, s, 2H, CH), 6.82-6.86(d, 4H, ビニル), 7.08-7.64(m, 14H, 芳香族)

[0103]例37

2, 7-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニレンビニル]-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレンジ無水物(M-37)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた250ml容の3口フラスコに、3.0g(3.3mmol)の2, 7-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニレンビニル]-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン、15mlの無水酢酸及び15mlの酢酸を入れて24時間還流させた。次いで、熱い反応液を濾過して溶解されてない不純物を除去した後、徐々に冷却させて1.9g(収率67%)の固体を得た。融点は190~193℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.71-1.25(m, 22H, CH₂及びCH₃), 2.00(br, 4H, CH₂), 6.82-6.86(d, 4H, ビニル), 7.09-7.65(m, 20H, 芳香族)

[0104]例38

2, 7-ビス(4-フルオロチリル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-38)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた250ml

68

容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、17.7g(36mmol)の2, 7-ジブロモ-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン及び10g(82mmol)の4-フルオロチリル、0.113gのバリウム(II)アセテート、1.13gのトリ-*o*-トリルホスフィン、17mlのトリ-n-ブチルアミンを入れた後、60mlのDMFを加えて100℃で24時間反応させた。次いで、前記反応物の温度を常温に低下させ、ジエチルエーテル及び水により抽出し、有機層を硫酸マグネシウム無水物により乾燥させた後、ジエチルエーテルを減圧下で完全に除去して、ヘキサン/酢酸エチルの混合溶媒により再結晶化させて黄色の固体を得た。次いで、前記固体を濾過し、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、1.1g(収率53%)の生成物を得た。融点は110~111℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.66-1.15(m, 22H, CH₂及びCH₃), 1.95-2.00(m, 4H, CH₂), 7.08-7.65(m, 14H, 芳香族, 4H, ビニル)

[0105]例39

2, 7-ビス(3-ニトロチリル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-39)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた250ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、33.0g(67mmol)の2, 7-ジブロモ-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン及び25g(168mmol)の3-ニトロチリル、0.151gのバリウム(II)アセテート、1.232gのトリ-*o*-トリルホスフィン、15.2gのトリエチルアミンを入れた後、100mlのDMFを加えて100℃で24時間反応させた。次いで、前記反応物の温度を常温に低下させ、少量の塩酸が入ったメタノール1リットルに前記反応物を滴下して固体を析出させ、該固体を濾過してメタノールにより洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、31.5g(収率75%)の生成物を得た。融点は189~192℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.66-1.15(m, 22H, CH₂及びCH₃), 1.95-2.00(m, 4H, CH₂), 7.15-8.48(m, 14H, 芳香族, 4H, ビニル)

[0106]例40

2, 7-ビス(4-ニトロチリル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-40)の合成
攪拌機、温度計及び還流コンデンサーを備えた250ml容の3口フラスコに、アルゴン雰囲気下、33.0g(67mmol)の2, 7-ジブロモ-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン及び25g(168mmol)の4-ニトロチリル、0.151gのバリウム(II)アセテート、1.232gのトリ-*o*-トリルホスフィン、15.2gのトリエチルアミンを入れた後、100mlのDMFを加えて100℃で24時間反応させた。次いで、前記反応物の温度を常温に低下させ、少量の塩酸が入っ

69

たメタノール1リットルに前記反応物を滴下して固体を析出させ、該固体を濾過してメタノールにより洗浄した後、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、3.3 g (収率7.8%)の生成物を得た。融点は164~166℃であった。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.66-1.15(m, 22H, CH₂ 及び CH₃), 1.95-2.09(m, 4H, CH₂), 7.15-7.81(m, 14H, 芳香族, 4H, ビニル)

【0107】重合体の合成

例41

2, 7-ビス(4-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-3)とイソフタルアルデヒドとの重合(P-1, P-1-1及びP-1-2)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50mlフラスコに、0.516 g (1 mmol)の2, 7-ビス(4-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.134 g (1 mmol)のイソフタルアルデヒド、3.0 mg (0.016 mmol)の*p*-トルエンスルフィド・1水和物及び0.224 gの塩化カルシウムを入れ、3mlのヘキサメチルホスホアミド(HMPA)及び3mlのジメチルスルホキシド(DMSO)を加えて溶解させた。次いで、前記混合溶媒を室温で24時間反応させた後、1リットルのメタノールに徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、更にクロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、0.57 g (収率92.8%)の黄色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.76-1.1(CH₂ 及び CH₃), 2.08(br, s, CCH₃), 7.39-8.52(m, 芳香族), 8.68(s, ArCH=NAr)。

【0108】ホルミネセンスを示さないP-1重合体をクロロホルムに溶解させた後、無機酸の濃塩酸を1滴添加すると、酸の添加された重合体(P-1-1)が形成され、この重合体はホルミネセンスを示した。同様の方法によりP-1重合体をクロロホルムに溶解させた後、有機酸の*p*-トルエンスルフィドを少量滴下させると、酸の添加された重合体(P-1-2)が形成され、この重合体もホルミネセンスを示した。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.76-1.1(CH₂ 及び CH₃), 2.08(br, s, CCH₃), 7.39-8.52(m, 芳香族), 8.68(s, ArCH=NAr)。

【0109】例42

2, 7-ビス(4-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-3)と2, 7-ビス(4-アルデヒドフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-6)との重合(P-2)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50mlフラスコに、0.516 g (1 mmol)の2, 7-ビス(4-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.542 g (1 mmol)の2, 7-ビス(4-アルデヒドフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.003 g (0.016 mmol)の*p*-トルエンスルフィド

(36)

特開2003-64003

70

・1水和物及び0.336 gの塩化カルシウムを入れ、3mlのHMPA及び3mlのDMSOを加えて溶解させた。次いで、前記混合溶媒を室温で24時間反応させた後、1リットルのメタノールに徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、更にクロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、0.87 g (収率85.3%)の黄色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.79-1.1(CH₂ 及び CH₃), 2.11(br, s, CCH₃), 7.43-8.09(m, 芳香族), 8.64(s, ArCH=NAr)。

【0110】例43

2, 7-ビス(4-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-3)と3, 6-ジ-ヘキシルオキシテフタルアルデヒドとの重合(P-3)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50mlフラスコに、0.258 g (0.5 mmol)の2, 7-ビス(4-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.167 g (0.5 mmol)の3, 6-ジ-ヘキシルオキシテフタルアルデヒド及び0.0176 gの塩化カルシウムを入れ、1.5mlのHMPA及び1.5mlのDMSOを加えて溶解させた。次いで、前記混合溶媒を室温で24時間反応させた後、1リットルのメタノールに徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、更にクロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、0.23 g (収率57.5%)の黄色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.74-1.85(CH₂ 及び CH₃), 2.01(br, s, CCH₃), 4.10(t, -OCH₂), 7.43-7.80(m, 芳香族), 9.02(s, ArCH=NAr)。

【0111】例44

2, 7-ビス(3-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-5)と2, 7-ビス(4-アルデヒドフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-6)との重合(P-4)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50mlフラスコに、0.516 g (1 mmol)の2, 7-ビス(3-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.542 g (1 mmol)の2, 7-ビス(4-アルデヒドフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.003 g (0.016 mmol)の*p*-トルエンスルフィド・1水和物及び0.336 gの塩化カルシウムを入れ、3mlのHMPA及び3mlのDMSOを加えて溶解させた。次いで、前記混合溶媒を室温で24時間反応させた後、1リットルのメタノールに徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、更に

(37)

特開2003-64003

71

クロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、0.85g(収率83.3%)の黄色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.74-1.1(CH₃及びCH₂), 2.11(br, s, CCH₃), 7.54-8.09(m, 芳香族), 8.65(s, ArCH=NAr)。

【0112】例45

2, 7-ビス(3-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-5)とイソフタルアルデヒドとの重合(P-5)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50mlフラスコに、0.516g(1mmol)の2, 7-ビス(3-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.134g(1mmol)のイソフタルアルデヒド、0.003g(0.016mmol)のp-トルエンスルフィド・1水和物及び0.224gの塩化カルシウムを入れ、3mlのHMPA及び3mlのDMSOを加えて溶解させた。次いで、前記混合溶液を常温で24時間反応させた後、1リットルのメタノールに徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、更にクロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、0.53g(収率86.3%)の白色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.76-1.1(CH₃及びCH₂), 2.09(br, s, CCH₃), 7.54-8.52(m, 芳香族), 8.68(s, ArCH=NAr)。

【0113】例46

1, 4-ビス(3-アミノフェニル)-3, 6-ジ-*n*-ヘキシルオキシベンゼン(M-16)と2, 7-ビス(4-アルデヒドフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-6)との重合(P-6)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50mlフラスコに、0.46g(1mmol)の1, 4-ビス(3-アミノフェニル)-3, 6-ジ-*n*-ヘキシルオキシベンゼン、0.542g(1mmol)の2, 7-ビス(4-アルデヒドフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.003g(0.016mmol)のp-トルエンスルフィド・1水和物及び0.224gの塩化カルシウムを入れ、3mlのHMPA及び3mlのDMSOを加えて溶解させた。次いで、前記混合溶液を常温で24時間反応させた後、1リットルのメタノールに徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、更にクロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、0.64g(収率66.2%)の黄色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.65-1.75(CH₃及びCH₂), 2.09(br,

72

s, CCH₃), 4.10(t, OCH₂), 6.58-8.02(m, 芳香族), 8.58(s, ArCH=NAr)。

【0114】例47

2, 7-ビス(4-カルボキシルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-11)と3, 3'-ジヒドロキシベンジジンとの重合(P-7)窒素雰囲気下、攪拌機を備えた100mlフラスコに、1.149g(2mmol)の2, 7-ビス(4-カルボキシルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン及び0.432g(2mmol)の3, 3'-ジヒドロキシベンジジン(3, 3'-dihydroxybenzidine)を入れ、10mlのPPMA(五酸化リン/メタンスルホン酸)及び20mlのテトラメチレンスルホンを加えて溶解させた。次いで、前記混合溶液を140℃で1.5時間反応させ、5mlのPPMAを更に入れた後、3時間追加反応させた。次いで、温度を常温に低下させ、1リットルの水に反応物を徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を薄い炭酸ナトリウム溶液により洗浄し、水洗いして、最後にメタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、1.4g(収率98%)の黒色の重合体を得た。得られた重合体は一般溶媒にはあまり溶解されなかった。

【0115】例48

2, 7-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-12)とテレフタル酸ジヒドラジドとの重合(P-8及びp-9)窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50mlフラスコに、0.4g(0.65mmol)の2, 7-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.126g(0.65mmol)のテレフタル酸ジヒドラジド、0.1gの塩化リチウム(LiCl)を入れて1.1mlのNMPに溶解させた。次いで、前記混合物に0.126gのピリジンを入れて80℃で4時間反応させた後、前記反応物の温度を常温に低下させ、1リットルのメタノールに徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、水及びメタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、0.475g(収率99.7%)のクリーム色の重合体(p-8)を得た。

¹H NMR (DMF-d₇), δ 0.74-1.05(CH₃及びCH₂), 2.16(br, s, CCH₃), 8.0-8.12(br, 芳香族), 10.82(s, CONH)。

【0116】得られた前記重合体(p-8)0.2gをPOCl₃に加熱して溶解させた後、4時間攪拌しながら還流させた。次いで、前記反応物を1リットルの水に徐々に滴下して重合体を析出した後、重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、0.15gの黄色の重合体(p-9)を得た。得られた重合体は溶解度が低下して一般有機溶媒に少量溶解された。

(38)

特開2003-64003

73

【0117】例49

2, 7-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-12)とイソフタル酸ジヒドライドとの重合(P-10及びP-11)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50mlフラスコに、0.8g(1.3mmol)の2, 7-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.253g(1.3mmol)のイソフタル酸ジヒドライド、0.15gの塩化リチウムを入れて18mlのNMPに溶解させた。次いで、前記混合物に0.252gのピリジンを入れて80℃で4時間反応させた後、前記反応物の温度を常温に低下させて、1リットルのメタノールに徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、水及びメタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、0.9g(収率94.7%)のクリーム色の重合体(p-10)を得た。

¹H NMR (DMF-d₂), δ 0.72-1.04(CH₂及びCH₃), 2.16(b r, s, CCH₃), 7.80-8.59(m, 芳香族), 10.82(s, CONH).

【0118】得られた前記重合体(p-10)0.3gにPOCl₃を入れて加熱して溶解させた後、4時間攪拌しながら還流させた。次いで、前記反応物を1リットルの水に徐々に滴下して重合体を析出した後、重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、0.23gの黄色の重合体(p-11)を得た。得られた重合体は溶解度が低下して一般有機溶媒に少量溶解された。

【0119】例50

2, 7-ビス(3-クロロカルボニルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-23)とテレフタル酸ジヒドライドとの重合(P-12及びP-13)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50mlフラスコに、0.5g(0.8mmol)の2, 7-ビス(4-クロロカルボニルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.158g(0.8mmol)のテレフタル酸ジヒドライド及び0.1gの塩化リチウムを入れて11mlのNMPに溶解させた。次いで、前記混合物に0.126gのピリジンを入れて80℃で5時間反応させた後、前記反応物の温度を常温に低下させて、1リットルのメタノールに徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、水及びメタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、0.54g(収率92%)のクリーム色の重合体(p-12)を得た。

¹H NMR (DMF-d₂), δ 0.62-1.03(CH₂及びCH₃), 2.16(b r, s, CCH₃), 7.65-8.34(m, 芳香族), 10.82(s, CONH).

74

【0120】得られた前記重合体(p-12)0.3gに10mlのPOCl₃に入れ加熱して溶解させた後、4時間攪拌しながら還流させた。次いで、前記反応物を1リットルの水に徐々に滴下して重合体を析出した後、重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、0.28gのクリーム色の重合体(p-13)を得た。得られた重合体は溶解度が低下して一般有機溶媒に少量溶解された。

【0121】例51

2, 7-ビス(3-クロロカルボニルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-23)とイソフタル酸ジヒドライドとの重合(P-14及びP-15)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50mlフラスコに、1g(1.63mmol)の2, 7-ビス(3-クロロカルボニルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.317g(1.63mmol)のイソフタル酸ジヒドライド及び0.1gの塩化リチウムを入れて7mlのNMPに溶解させた。次いで、前記混合物に0.256gのピリジンを入れて80℃で4時間反応させた後、前記反応物の温度を常温に低下させて、1リットルのメタノールに徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、水及びメタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、1.1g(収率92%)のクリーム色の重合体(p-14)を得た。

¹H NMR (DMF-d₂), δ 0.62-1.03(CH₂及びCH₃), 2.16(b r, s, CCH₃), 7.65-8.59(m, 芳香族), 10.82(s, CONH).

【0122】得られた前記重合体(p-14)0.4gに20mlのPOCl₃を入れ加熱して溶解させた後、24時間攪拌しながら還流させた。次いで、前記反応物を1リットルの水に徐々に滴下して重合体を析出した後、重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、0.38gのクリーム色の重合体(p-15)を得た。得られた重合体は溶解度が低下して一般有機溶媒に少量溶解された。

【0123】例52

2, 7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-29)と2, 7-ビス(4-クロロメチルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(M-25)との重合(P-16)窒素雰囲気下、攪拌機及び還流コンデンサーを備えた50ml容の3口フラスコに、0.44g(0.85mmol)の2, 7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.50g(0.85mmol)の2, 7-ビス(4-クロロメチルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン及び0.04g

(39)

特開2003-64003

75

(0.17 mmol) のベンジルトリエチルアンモニウムクロライドを入れ、1.7 ml の DMSO 及び 5.2 ml のトルエン混合溶媒に溶解させた後、5.0 wt% の NaOH 水溶液 7 ml を添加した。次いで、前記混合溶液を強く攪拌しながら 100 °C で 7 時間反応させた後、前記反応温度を常温に低下させ、水溶液層を除去した後、少量の塩酸が入った 1 リットルのメタノールに前記反応物を徐々に滴下して白色の重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、クロロホルムに更に溶解させ、メタノールに再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40 °C の真空オーブンで十分に乾燥させて、0.75 g (収率 85.2%) の白色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.74-1.1 (CH₃ 及び CH₂), 2.01 (br, s, CCH₃), 5.09 (s, OCH₃C), 7.08-7.80 (m, 芳香族)。

[0124] 例 53

2, 7-ビス(4-クロロメチルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン (M-25) と 1, 4-ビス(4-ヒドロキシステリル)-3, 6-ジ-*n*-ヘキシルオキシベンゼンとの重合 (P-17)

窒素雰囲気下、攪拌機及び還流コンデンサーを備えた 50 ml 容の三口フラスコに、0.44 g (0.85 mmol) の 1, 4-ビス(4-ヒドロキシステリル)-3, 6-ジ-*n*-ヘキシルオキシベンゼン、0.50 g (0.85 mmol) の 2, 7-ビス(4-クロロメチルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン及び 0.04 g (0.17 mmol) のベンジルトリエチルアンモニウムクロライドを入れ、1.7 ml の DMSO 及び 5.2 ml のトルエン混合溶媒に溶解させた後、5.0 wt% の NaOH 水溶液 7 ml を添加した。次いで、前記混合溶液を強く攪拌しながら 100 °C で 7 時間反応させた後、反応温度を常温に低下させて、少量の塩酸が入った 1 リットルのメタノールに前記反応物を徐々に滴下して黄色の重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、クロロホルムに更に溶解させ、メタノールに再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40 °C の真空オーブンで十分に乾燥させて、0.7 g (収率 79.7%) の黄色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.75-1.87 (CH₃ 及び CH₂), 2.00 (br, s, CCH₃), 4.04 (s, OCH₃), 5.09 (s, OCH₃C), 7.03-7.72 (m, 芳香族)。

[0125] 例 54

2, 7-ビス(4-アセチルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン (M-34) と 4, 4'-ジ-アミノ-3, 3'-ジベンゾイルジフェニルエーテルとの重合 (P-18 及び P-18-1)

0 °C の温度でアルゴン雰囲気下、丸底フラスコに、1.

76

4.9 g (14.7 mmol) の五酸化リン及び 5 ml の *m*-クレゾールを入れ、110 °C で 3 時間反応させて脱水剤を生成した後、温度を常温に低下させ、反応器に 0.5 g (12 mmol) の 4, 4'-ジ-アミノ-3, 3'-ジベンゾイルジフェニルエーテル及び 0.69 g (12 mmol) の 2, 7-ビス(4-アセチルフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレンを入れた後、10 ml の *m*-クレゾールを更に添加してフラスコの壁面を洗い、溶液を希釈させた後、温度を 110 °C まで素早く上昇させて 11 時間反応させた。反応後の溶液を 15% のトリエチルアミン/エタノール溶液 (15/85) に 3 回沈殿させた後、濾過し、エタノール、水及びメタノールにより数回洗浄した後、40 °C で減圧乾燥して 0.98 g (収率 89%) のポリキノリンを得た。

[0126] ¹H NMR (CDCl₃), δ 0.70-1.38 ppm (m, 22H, CH₃, CH₂), 1.85-2.38 ppm (m, 4H, CCH₃), 7.10-8.60 ppm (m, 32H, 芳香族)。

最大 PL 波長が 431 nm であった P-18 重合体をクロロホルムに 10-5 M 濃度に溶解させた後、無機酸の濃塩酸を 1 又は 2 滴滴下させると、酸の添加された重合体 (P-18-1) が形成され、この重合体は最大 PL 波長が 554 nm に変化してホトルミネセンスを示した。

[0127] 例 55

2, 7-ビス(4-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン (M-3) と 6-FDA との重合 (P-19)

常温及び窒素雰囲気下、丸底フラスコに、0.50 g (0.97 mmol) の 2, 7-ビス(4-アミノフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレンを入れ、3 ml の *N*-メチルピロリドンを加えて溶解させた後、0.43 g (0.97 mmol) の 4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (6-FDA) を入れ、5 ml の *N*-メチルピロリドンを加えて 24 時間の感反応させた。次いで、0.47 g (5.83 mmol) のピリジン及び 0.61 g (5.83 mmol) の無水酢酸を添加して 40 °C の温度を維持しながら 6 時間反応させてイミド化した。次いで、前記溶液を常温に低下させた後、水とメタノールとの 1:1 混合溶液に再沈殿させ、生成された沈殿物を濾過した後、メタノールにより数回洗浄し、60 °C で減圧乾燥させて、0.81 g (収率 90.2%) の薄黄色のポリイミドを得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.74-1.45 ppm (m, 22H, CH₃, CH₂), 1.52-2.45 ppm (m, 4H, CCH₃), 7.20-8.40 ppm (m, 20H, 芳香族)。

[0128] 例 56

2, 7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン (M-29) と セバコイルクロライド との重合 (P-20)

アルゴン雰囲気下、還流コンデンサーを備えた丸底フラスコに、1 g (1.9 mmol) の 2, 7-ビス(4-ヒド

(40)

特開2003-64003

77

ロキシフェニル) - 9, 9' - ジ - n - ヘキシルフルオレン及び0.48g(1.9mmol)のセバコイルクロライド(sebacoylchloride)を入れ、溶媒としてトルエンを使用して120℃で5日間還流させて溶液重合を行った。次いで、前記反応溶液を常温に冷却させ、メタノールに3回沈殿させた後、濾過し、水及びメタノールにより数回洗浄した後、40℃で減圧乾燥して1.3g(収率98%)のポリエステルを得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.58-2.45ppm(m, 34H, CH₂, CH₂, CCH₂), 2.50-2.90ppm(m, 4H, COCH₂), 7.05-8.10ppm(m, 14H, 芳香族)。

【0129】例57

2, 7-ビス(4-ヒドロキシステリル) - 9, 9' - ジ - n - ヘキシルフルオレン(M-36)とデカフルオロビフェニルとの重合(P-21)

窒素雰囲気下、100ml容の2口フラスコに、1.36g(2.38mmol)の2, 7-ビス(4-ヒドロキシステリル) - 9, 9' - ジ - n - ヘキシルフルオレン、0.79g(2.38mmol)のデカフルオロバイフェニル及び0.87g(6.30mmol)の炭酸カリウムを入れ、20mlのDMAcを添加して溶解させた後、反応液の温度を120℃に上昇させて17時間反応させた。次いで、前記反応温度を常温に冷却させた後、1リットルの水/メタノール(1:1)溶液に徐々に滴下して黄色の重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、クロロホルムに溶解させた後、1リットルのメタノールに再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、1.48g(収率72%)の薄い黄色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.06(CH₂及びCH₂), 2.00(br, s, CCH₂), 7.06-7.65(m, ビニル及び芳香族)。

【0130】例58

2, 7-ビス(4-ヒドロキシステリル) - 9, 9' - ジ - n - ヘキシルフルオレン(M-36)と4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンとの重合(P-22)

窒素雰囲気下、100ml容の2口フラスコに、1.36g(2.38mmol)の2, 7-ビス(4-ヒドロキシステリル) - 9, 9' - ジ - n - ヘキシルフルオレン、0.61g(2.38mmol)の4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン及び0.871g(6.30mmol)の炭酸カリウムを入れ、20mlのDMAcを添加して溶解させた後、反応温度を120℃に上昇させて17時間反応させた。次いで、前記反応温度を常温に冷却させた後、1リットルの水/メタノール(1:1)溶液に徐々に滴下してクリーム色の重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、クロロホルムに溶解させた後、1リットルのメタノールにより再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過

78

し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、1.3g(収率70%)のクリーム色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.06(CH₂及びCH₂), 2.00(br, s, CCH₂), 7.04-7.92(m, ビニル及び芳香族)。

【0131】例59

2, 7-ビス(4-ヒドロキシステリル) - 9, 9' - ジ - n - ヘキシルフルオレン(M-36)とヘキサフルオロベンゼンとの重合(P-23)

窒素雰囲気下、100ml容の2口フラスコに、1.23g(2.1mmol)の2, 7-ビス(4-ヒドロキシステリル) - 9, 9' - ジ - n - ヘキシルフルオレン、0.4g(2.1mmol)のヘキサフルオロベンゼン及び0.871g(6.30mmol)の炭酸カリウムを入れ、20mlのDMAcを添加して溶解させた後、反応液の温度を120℃に上昇させて4時間反応させた。次いで、前記反応温度を常温に冷却させた後、1リットルの水/メタノール(1:1)溶液に徐々に滴下してクリーム色の重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、クロロホルムに溶解させた後、1リットルのメタノールにより再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、1.38g(収率89.6%)のクリーム色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.55-1.16(CH₂及びCH₂), 2.00(br, s, CCH₂), 7.10-8.60(m, ビニル及び芳香族)。

【0132】例60

2, 7-ビス(4-ヒドロキシステリル) - 9, 9' - ジ - n - ヘキシルフルオレン(M-36)と4, 4'-ジフルオロベンゾフェノンとの重合(P-24)

窒素雰囲気下、100ml容の2口フラスコに、1.36g(2.38mmol)の2, 7-ビス(4-ヒドロキシステリル) - 9, 9' - ジ - n - ヘキシルフルオレン、0.52g(2.38mmol)の4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン及び0.87g(6.30mmol)の炭酸カリウムを入れ、20mlのDMAcを添加して溶解させた後、反応温度を120℃に上昇させて17時間反応させた。次いで、前記反応温度を常温に冷却させた後、1リットルの水/メタノール(1:1)溶液に徐々に滴下して黄色の重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、クロロホルムに溶解させた後、1リットルのメタノールにより再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで充分に乾燥させて、1.47g(収率82%)の黄色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.60-1.12(CH₂及びCH₂), 2.00(br, s, CCH₂), 7.04-7.96(m, ビニル及び芳香族)。

【0133】例61

(41)

特開2003-64003

79

2, 7-ビス(4-ヒドロキシシチル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-36)と2, 5-ビス(4-フルオロフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールとの重合(P-25)

窒素雰囲気下、ディーンスタークトラップ(Dean-Stark trap)を備えた100ml容の2口フラスコに、1. 36g(2. 38mmol)の2, 7-ビス(4-ヒドロキシシチル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン、0. 61g(2. 38mmol)の2, 5-ビス(4-フルオロフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール及び0. 6g(4. 34mmol)の炭酸カリウムを入れ、20mlのNMP/CHP(1: 1)の混合溶媒を添加して溶解させた後、反応温度を150℃に上昇させて6時間反応させて反応器内の水分を完全に除去した。次いで、前記反応温度を更に180℃に上昇させて20時間反応させた後、室温に冷却させて、前記反応物をNMPにより希釈して1リットルの水/メタノール(1: 1)溶液に徐々に滴下して黄色の重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、クロロホルムに溶解させた後、1リットルのメタノールにより再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、アセトン、熱い水及びメタノールの順に徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、1. 36g(収率72. 4%)の黄色の重合体を得た。¹H NMR (CDCl₃), δ 0.58-1.24(CH₂及びCH₃), 2.00(br, s, CCH₃), 7.10-8.60(m, ビニル及び芳香族)。

【0134】例62

2, 7-ビス(4-ヒドロキシシチル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-36)と4, 4'-ジフルオロアゾベンゼンとの重合(P-26)

窒素雰囲気下、ディーンスタークトラップを備えた100ml容の2口フラスコに、1. 36g(2. 38mmol)の2, 7-ビス(4-ヒドロキシシチル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン、0. 52g(2. 38mmol)の4, 4'-ジフルオロアゾベンゼン及び0. 6g(4. 34mmol)の炭酸カリウムを入れ、20mlのNMP/CHP(1: 1)の混合溶媒を添加して溶解させた後、反応温度を150℃に上昇させて6時間反応させて水分を完全に除去した。次いで、前記反応温度を更に180℃に上昇させて20時間反応させた後、室温に冷却させて、前記反応物をNMPにより希釈して1リットルの水/メタノール(1: 1)溶液に徐々に滴下して黄色の重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、クロロホルムに溶解させた後、1リットルのメタノールにより再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、水及びメタノールの順に徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、0. 71g(収率40%)の黄色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.58-1.24(CH₂及びCH₃), 2.00(br,

80

s, CCH₃), 6.98-8.01(m, ビニル及び芳香族)。

【0135】例63

2, 7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-29)と2, 5-ビス(4-フルオロフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールとの重合(P-27)

窒素雰囲気下、ディーンスタークトラップを備えた100ml容の2口フラスコに、1. 0g(1. 9mmol)の2, 7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン、0. 49g(1. 9mmol)の2, 5-ビス(4-フルオロフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール及び0. 66g(4. 8mmol)の炭酸カリウムを入れ、20mlのNMP/CHP(1: 1)の混合溶媒を添加して溶解させた後、反応温度を150℃に上昇させて6時間反応させて水分を完全に除去した。次いで、前記反応温度を更に180℃に上昇させて17時間反応させた後、室温に冷却させて、前記反応物をNMPにより希釈して1リットルの水/メタノール(1: 1)溶液に徐々に滴下して黄色の重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、クロロホルムに溶解させた後、1リットルのメタノールにより再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、アセトン、熱い水及びメタノールの順に徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、1. 15g(収率81. 8%)の白色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.45-1.42(m, CH₂及びCH₃), 1.78-2.38(m, CCH₃), 7.82-8.35(m, 芳香族)。

【0136】例64

2, 7-ビス(4-プロモフェニル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン(M-17)と硫化ナトリウムとの重合(P-28)

攪拌機を備えた100mlのアンプルフラスコに、5g(7. 75mmol)の2, 7-ビス(4-プロモフェニル)-9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン、0. 6g(7. 75mmol)の硫化ナトリウムを入れ、6. 5mlのNMPを添加して溶解させた後、アンプルを密封した。次いで、前記混合物を200℃で48時間反応させた後、温度を室温に冷却させ、アンプルを開放して1リットルのメタノールに反応物を徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、クロロホルムに溶解させた後、メタノールにより再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、3. 03g(収率75%)の白色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.73-1.06(m, CH₂及びCH₃), 2.01(br, s, CCH₃), 7.34-7.80(m, 芳香族)。

【0137】例65

2, 7-ビス(4-カルボキシフェニル)-9, 9'-

(42)

特開2003-64003

81

ージ-*n*-ヘキシルフルオレン (M-11) と1, 4-ビス (3-アミノフェニル) -3, 6-ジ-ヘキシルオキシベンゼンとの重合 (P-29)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50mlのフラスコに、0.718g (1.25mmol) の2, 7-ビス (4-カルボキシフェニル) -9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン、0.575g (1.25mmol) の1, 4-ビス (3-アミノフェニル) -3, 6-ジ-ヘキシルオキシベンゼン及び0.4gの塩化カルシウムを入れ、3mlのNMP、1mlのピリジン及び0.9mlのトリフェニルホスフェイトを添加した後、120℃で4時間反応させた。次いで、前記反応液の温度を室温に冷却させた後、1リットルのメタノール溶液に徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、クロロホルムに溶解させた後、メタノールにより再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、1.2g (収率97%) の白色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.75-1.66 (CH₂及びCH₃), 2.63 (br, s, CCH₃), 4.10 (br, -OCH₂), 7.03-7.99 (m, 芳香族及びNH)。

【0138】例66

2, 7-ビス (4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニレンビニル) -9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレンジ無水物 (M-37) と4, 4'-オキシジアニリンとの重合 (P-30)

高温及びアルゴン雰囲気下、丸底フラスコに、0.23g (1.15mmol) の4, 4'-オキシジアニリン (ODA) を入れて4mlのN-メチルピロリドンに添加して溶解させた後、0.99g (1.15mmol) の2, 7-ビス (4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニレンビニル) -9, 9'-ジ-*n*-ヘキシルフルオレンジ無水物及び7mlのN-メチルピロリドンに添加して24時間反応させた。次いで、0.55g (6.95mmol) のピリジン及び0.71g (6.95mmol) の無水酢酸を添加して、120℃の温度を維持しながら6時間反応させてイミド化した。次いで、前記反応液の温度を室温に冷却させた後、水/メタノール (1:1) 溶液に再沈殿して生成された沈殿物を濾過し、メタノールにより数回洗浄した後、40℃で減圧乾燥させて、1.02g (収率86.1%) の薄い黄色のポリイミドを得た。¹H NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.42 (m, CH₂及びCH₃), 1.62-2.38 (m, CCH₃), 6.75-8.10 (m, 芳香族及びビニル)。

【0139】例67

構造分析、紫外線、ホトルミネセンス及び電発光特性：図1及び図3は、例34の単量体 (M-34) 及び例54の重合体 (P-18) の水素核磁気共鳴スペクトル。図2は、例34の単量体 (M-34) の紫外線 (ultraviolet-Visible, 以下、UV-Visと略す) 及び

82

ホトルミネセンススペクトル、をそれぞれ示したものである。ここで、高分子薄膜の製造方法を説明すると、先ず、重合体 (P-18) 0.1gを5mlのクロロホルム溶液に溶解し、0.2ミクロンのマイクロフィルターにより精製した後、薄膜厚さが100nm程度になるようにスピン速度を制御しながら (普通は900~1200rpm) スピンコーティングを行った。次いで、コーティングされた試料を常温乾燥させた後、先ずUVスペクトル値を求め、求められたUVピークの極大値の波長を利用してPLスペクトルを求めた。このようにして得られた結果を図4に示した。一方、EL素子の構成は、最も一般に使用されているITO/発光層/電極による構成を有する素子を制作してEL特性を調査した。ここで、前記発光層は、前記例により製造された共重合体をそのまま使用するか、又はそれを上述した汎用高分子、例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリメチル (メタ) アクリラート、ポリスチレン及びエポキシ樹脂などをクロロホルム溶液で本発明に係る重合体とブレンドしたものを使用することが可能で、電極としてはアルミニウムを選択した。作製方法としては、上述したUV-Vis及びPLスペクトル測定用試料の製造方法と同様に、ITOガラス基板上に100nmの厚さにスピンコーティングされた発光層の上面にアルミニウムを真空蒸着することで素子を構成した。代表的に、重合体 (P-18) を単独で及び、ポリビニルカルバゾールとブレンドして得た重合体のELスペクトルの結果をそれぞれ図5及び図6に示した。

【0140】

【発明の効果】以上説明した方法により、本発明に係るフルオレン系化合物、その重合体及びそれらを利用したEL素子を提供することができる。本発明に係るフルオレン系化合物、その重合体は、EL素子のLEDなどに応用することが可能であると共に、光及び電気的な活性を有するため、PL特性、非線型光学特性、光及び電気伝導性を示し、よって、それを利用した光スイッチ、センサー、モジュール、ウェーブガイド、トランジスタ、レーザー、光吸収体及び高分子分離膜への応用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】例34の単量体M-34の¹H NMRスペクトルを示した図である。

【図2】例34の単量体M-34のUV-Vis及びPLスペクトルを示した図である。

【図3】例54の重合体P-18の¹H NMRスペクトルを示した図である。

【図4】例54の重合体P-18のUV-Vis及びPLスペクトルを示した図である。

【図5】例54の重合体P-18のELスペクトルを示した図である。

【図6】ポリビニルカルバゾールとブレンドされた例5

(42)

特開2003-64003

81

ージ-n-ヘキシルフルオレン (M-11) と1, 4-ビス (3-アミノフェニル) -3, 6-ジ-ヘキシルオキシベンゼンとの重合 (P-29)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えた50mlのフラスコに、0.718g (1.25mmol) の2, 7-ビス (4-カルボキシフェニル) -9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレン、0.575g (1.25mmol) の1, 4-ビス (3-アミノフェニル) -3, 6-ジ-ヘキシルオキシベンゼン及び0.4gの塩化カルシウムを入れ、3mlのNMP、1mlのピリジン及び0.9mlのトリフェニルホスフェイトを添加した後、120℃で4時間反応させた。次いで、前記反応液の温度を室温に冷却させた後、1リットルのメタノール溶液に徐々に滴下して重合体を析出させた。次いで、析出された重合体を濾過し、クロロホルムに溶解させた後、メタノールにより再沈殿させて精製された重合体を得た。次いで、前記得られた重合体を濾過し、メタノールにより徹底的に洗浄した後、40℃の真空オーブンで十分に乾燥させて、1.2g (収率97%) の白色の重合体を得た。

¹H NMR (CDCl₃), δ 0.75-1.66 (CH₂ 及び CH₃), 2.03 (br, s, CCH₃), 4.10 (br, -OCH₂), 7.03-7.99 (m, 芳香族 及び NH)。

[0138] 例66

2, 7-ビス [4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニレンビニル] -9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレンジ無水物 (M-37) と4, 4'-オキシジアニリンとの重合 (P-30)

室温及びアルゴン雰囲気下、丸底フラスコに、0.23g (1.15mmol) の4, 4'-オキシジアニリン (ODA) を入れて4mlのN-メチルピロリドンを添加して溶解させた後、0.99g (1.15mmol) の2, 7-ビス [4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニレンビニル] -9, 9'-ジ-n-ヘキシルフルオレンジ無水物及び7mlのN-メチルピロリドンを添加して24時間反応させた。次いで、0.55g (6.95mmol) のピリジン及び0.71g (6.95mmol) の無水酢酸を添加して、120℃の温度を維持しながら6時間反応させてイミド化した。次いで、前記反応液の温度を室温に冷却させた後、水/メタノール (1:1) 溶液に再沈殿して生成された沈殿物を濾過し、メタノールにより数回洗浄した後、40℃で減圧乾燥させて、1.02g (収率86.1%) の薄い黄色のポリイミドを得た。¹H NMR (CDCl₃), δ 0.72-1.42 (m, CH₂ 及び CH₃), 1.62-2.38 (m, CCH₃), 6.75-8.10 (m, 芳香族 及び ビニル)。

[0139] 例67

構造分析、紫外線、ホトルミネセンス及び電界発光特性: 図1及び図3は、例34の単量体 (M-34) 及び例54の重合体 (P-18) の水素核磁気共鳴スペクトル。図2は、例34の単量体 (M-34) の紫外線 (ultraviolet-Visible, 以下、UV-Vis と略す) 及び

82

ホトルミネセンススペクトル、をそれぞれ示したものである。ここで、高分子薄膜の製造方法を説明すると、先ず、重合体 (P-18) 0.1gを5mlのクロロホルム溶液に溶解し、0.2ミクロンのマイクロフィルターにより精製した後、薄膜厚さが100nm程度になるようにスピン速度を制御しながら (普通は900~1200rpm) スピンコーティングを行った。次いで、コーティングされた試料を常温乾燥させた後、先ずUVスペクトル値を求め、求められたUVピークの極大値の波長を利用してPLスペクトルを求めた。このようにして得られた結果を図4に示した。一方、EL素子の構成は、最も一般に使用されているITO/発光層/電極による構成を有する素子を制作してEL特性を調査した。ここで、前記発光層は、前記例により製造された共重合体をそのまま使用するか、又はそれを上述した汎用高分子、例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリメチル (メタ) アクリラート、ポリスチレン及びエポキシ樹脂などをクロロホルム溶液で本発明に係る重合体とブレンドしたものを使用することが可能で、電極としてはアルミニウムを選択した。作製方法としては、上述したUV-Vis及びPLスペクトル測定用試料の製造方法と同様に、ITOガラス基板上に100nmの厚さにスピンコーティングされた発光層の上面にアルミニウムを真空蒸着することで素子を構成した。代表的に、重合体 (P-18) を単独で及び、ポリビニルカルバゾールとブレンドして得た重合体のELスペクトルの結果をそれぞれ図5及び図6に示した。

[0140]

【発明の効果】以上説明した方法により、本発明に係るフルオレン系化合物、その重合体及びそれらを利用したEL素子を提供することができる。本発明に係るフルオレン系化合物、その重合体は、EL素子のLEDなどに応用することが可能であると共に、光及び電気的な活性を有するため、PL特性、非線型光学特性、光及び電気伝導性を示し、よって、それを利用した光スイッチ、センサー、モジュール、ウェーブガイド、トランジスタ、レーザー、光吸収体及び高分子分離膜への応用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】例34の単量体M-34の¹H NMRスペクトルを示した図である。

【図2】例34の単量体M-34のUV-Vis及びPLスペクトルを示した図である。

【図3】例54の重合体P-18の¹H NMRスペクトルを示した図である。

【図4】例54の重合体P-18のUV-Vis及びPLスペクトルを示した図である。

【図5】例54の重合体P-18のELスペクトルを示した図である。

【図6】ポリビニルカルバゾールとブレンドされた例5

(43)

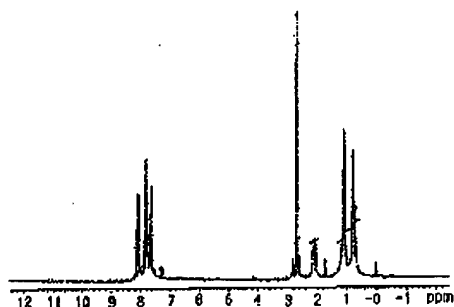
特開2003-64003

83

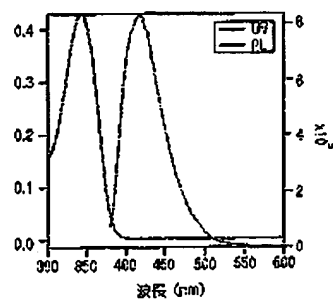
84

4の重合体P-18のEレスペクトル(ポリビニルカル * * バゾール: P-18 = 8 : 2)を示した図である。

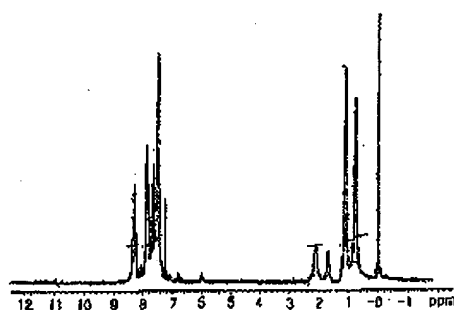
【図1】



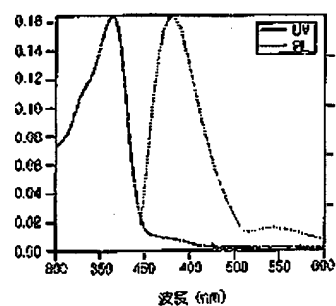
【図2】



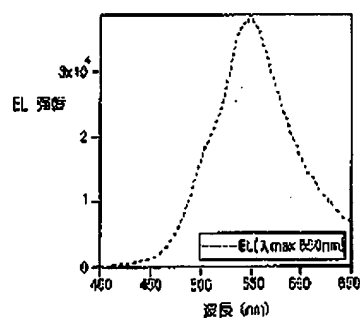
【図3】



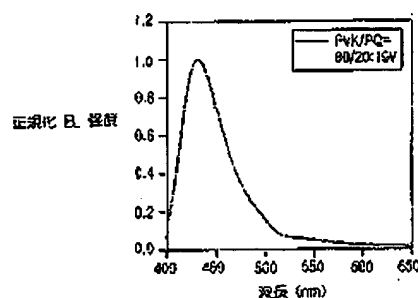
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.

C07C 43/21

47/546

47/575

49/784

識別記号

F I

C07C 43/21

47/546

47/575

49/784

シーコード(参考)

4 J 0 4 3

(44)

特開2003-64003

53/44
63/49
69/76
205/06
205/35
205/38
211/50
217/80
217/90
243/38
255/33
255/54
261/02
C07D 307/89
C07F 5/02
C08G 65/34
73/00
73/06
73/10
73/22
C09K 11/06 610
615
630
680
H05B 33/14

(72)発明者 鄭 成顯
大韓民国ソウル特別市江北区彌阿洞258-
40
(72)発明者 孫 祥源
大韓民国全羅北道全州市完山区三川洞1街
560-9

53/44
63/49
69/76 A
205/06
205/35
205/38
211/50
217/80
217/90
243/38
255/33
255/54
261/02
C07D 307/89 Z
C07F 5/02 A
C08G 65/34
73/00
73/06
73/10
73/22
C09K 11/06 610
615
630
680
H05B 33/14 B

F ターム(参考) 3K007 AB18 DB03 FA01
4C037 RA11
4H006 AA01 AA03 AB92 BJ30 BJ50
BM10 BM72 BS30 EA23 EB13
FC52 GP03 QN30
4H048 AA01 AB92 VA75 VB90
4J005 AA21 BB01
4J043 PA02 PA04 PC016 PC115
QB15 QB44 QB45 QB59 RA03
RA52 RA53 SA06 SA21 SA62
SA71 SB01 TA09 TA12 TA22
TA26 TB01 UA122 UA131
UA132 UA221 UA222 UA632
UB092 UB121 UB132 UB401
VA021 VA022 VA052 XB27
XB34 YA08 YA09 ZA44 ZA51
ZA60 ZB15 ZB21 ZB24 ZB47
ZB60

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.